

INMOVILIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS  $\text{dtSALEN-Mn(III)}$  Y  $\text{dtSALHD-Mn(III)}$   
EN UNA ARCILLA PILARIZADA CON ALUMINIO Y SU EVALUACIÓN  
CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE  
EPOXIDACIÓN DE CICLOHEXENO

ANA MARIA GARCIA MORA

UNIVERSIDAD DE NARIÑO  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
SAN JUAN DE PASTO  
2011

INMOVILIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS dtSALEN-Mn(III) Y dtSALHD-Mn(III)  
EN UNA ARCILLA PILARIZADA CON ALUMINIO Y SU EVALUACIÓN  
CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE  
EPOXIDACIÓN DE CICLOHEXENO

ANA MARIA GARCIA MORA

Requisito parcial para optar al título de Químico

Directora  
Sonia Ximena Delgado  
M.Sc. Química

Codirector  
Alfonso Ramírez  
Ph.D Ciencias Químicas

UNIVERSIDAD DE NARIÑO  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
SAN JUAN DE PASTO  
2011

Las ideas y conclusiones aportadas en el presente trabajo de grado son responsabilidad exclusiva del autor.

Artículo 1º del acuerdo No 324 del 11 de Octubre de 1966, emanado del Honorable Consejo Superior de la Universidad de Nariño.

Nota de Aceptación

---

---

---

---

---

---

---

Director

---

Jurado

---

Jurado

San Juan de Pasto, Octubre de 2011

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por brindarme la oportunidad de vivir, por ser mi fortaleza, iluminarme a lo largo de mi carrera y permitirme cumplir con uno de mis mayores sueños.

A la Vicerrectoría de Investigaciones, Relaciones exteriores y Postgrados de la Universidad de Nariño (VIPRI), por brindar el soporte financiero para la realización de ésta investigación a través de la Convocatoria Docente Alberto Quijano Guerrero 2009.

A mi directora Sonia Ximena Delgado por su valiosa asesoría y colaboración a lo largo del desarrollo del trabajo.

Al M.Sc Luis Alejandro Galeano por su constante orientación y valiosos aportes en la consecución del trabajo, a pesar de la distancia, así como la realización de varios análisis necesarios en la caracterización de los materiales. Mil gracias por brindarme su confianza, respaldo y por motivar mi espíritu de investigación.

Al Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis, GIMFC, de la Universidad de Nariño, a la profesora Yolanda Lagos y demás integrantes por sus aportes y la colaboración brindada.

Al grupo de Investigación en Catálisis de la Universidad del Cauca, en especial, al profesor Alfonso Ramírez, por su contribución en el desarrollo experimental de este trabajo.

Al departamento de Química y su cuerpo de docentes por contribuir a mi formación como profesional, mil gracias por todas sus valiosas enseñanzas.

Al profesor Juan José Lozada, Ph.D y a la Química Yenny Mera por el tiempo dedicado a la revisión del presente trabajo de grado, y por sus orientaciones y sugerencias para el mejoramiento del documento final.

Al personal de Laboratorios especializados de la Universidad de Nariño por su apoyo y colaboración en la parte experimental del proyecto.

Especialmente a mi familia a mi madre, a mis abuelitas Hermicenda Arcos de Mora y María Rosero de García, a mi hermana Daniela García, a mi prima Catalina López y a mis tíos y tías, gracias totales por su comprensión y apoyo incondicional pero sobre todo por creer en mí a lo largo de todo este tiempo.

A mis amigas Clau, Adri y Gaby y a todos aquellos con quién tuve la oportunidad de compartir gratos momentos. Gracias por su motivación, su apoyo y por hacer parte de mi vida y de mi formación.

## DEDICATORIA

*Al amor incomparable de mi madre, Alba Gloria Mora Arcos, quién con su comprensión, prudencia y paciencia se ha convertido en mi mayor apoyo y en el motivo más grande de mi vida.*

## CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN .....	19
1. OBJETIVOS .....	21
1.1 OBJETIVO GENERAL .....	21
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
2. ESTADO DEL ARTE .....	22
2.1 ANTECEDENTES .....	22
2.2 MARCO TEÓRICO .....	26
2.2.1 Arcillas .....	26
2.2.1.1 Estructura de las arcillas .....	26
2.2.1.2 Clasificación de las arcillas .....	30
2.2.1.3 Propiedades fisicoquímicas de las arcillas .....	31
2.2.2 Arcillas Pilarizadas .....	33
2.2.3 Heterogenización .....	35
2.2.4 Encapsulación .....	36
2.2.5 Ligantes tipo Base de Schiff y complejos tipo SALEN-Mn(III) .....	37
2.2.6 Epóxidos .....	41
2.2.6.1 Reacciones de los epóxidos .....	43
2.2.6.2 Epoxidación de alquenos usando complejos tipo SALEN-Mn(III) .....	45
2.2.7 Caracterización Fisicoquímica de arcillas .....	48
3. METODOLOGÍA .....	51

3.1 MATERIAL DE PARTIDA .....	51
3.2 SÍNTESIS DE LOS LIGANTES TIPO SALEN Y LOS RESPECTIVOS COMPLEJOS Mn-(III) .....	51
3.2.1 Síntesis de los ligantes tipo base de Schiff .....	51
3.2.1.1 Síntesis de <i>N, N' –bis (3,5- diterbutilsalicilideno)-etilendiimina, H<sub>2</sub>(3,5-dtSALEN)</i> .....	51
3.2.1.2 Síntesis de <i>N,N'-bis (3,5-diterbutilsalicilideno)-1,2-ciclohexano diimina, H<sub>2</sub> (3,5-dtSALHD)</i> .....	52
3.2.2 Síntesis de los complejos tipo SALEN-Mn(III) .....	52
3.2.2.1 <i>Síntesis del Complejo cloruro de [N' N – bis – (3,5– diterbutilsalicilideno)- etilendiimino] manganeso (III), [Mn(3,5-dtSALEN)Cl]</i> .....	52
3.2.2.2 Síntesis de <i>cloruro de [N'N – bis– (3,5–diterbutilsalicilideno – 1,2-ciclohexanodiimino] manganeso (III), [Mn(3,5-dtSALHD)Cl]</i> .....	53
3.3 INMOVILIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS TIPO SALEN-Mn(III) .....	54
3.3.1 Método A: Adsorción directa de los complejos sobre las arcillas previamente intercaladas/pilarizadas con aluminio .....	55
3.3.2 Método B: Intercalación-pilarización convencional de las arcillas con Al, intercambio iónico con MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O, seguido de formación in-situ del complejo por adsorción del ligante tipo SALEN bajo condiciones de reflujo .....	56
3.3.3 Método C: Intercalación / encapsulación simultánea de los complejos sobre las arcillas crudas seguida de calcinación a 200°C .....	56
3.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANTES TIPO SALEN Y LOS RESPECTIVOS COMPLEJOS Mn-(III) .....	57
3.4.1 Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis) .....	57
3.4.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) .....	58
3.5 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LOS MATERIALES .....	58



3.5.1	Análisis químico elemental por espectrofotometría de absorción atómica (EAA) .....	58
3.5.2	Capacidad de intercambio catiónico (CIC) .....	59
3.5.3	Difracción de rayos X (DRX) .....	59
3.6	EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS MATERIALES .....	59
4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	62
4.1	CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANTES TIPO SALEN Y LOS RESPECTIVOS COMPLEJOS Mn-(III) .....	62
4.1.1	Espectroscopia UV-vis de los ligantes tipo SALEN y los complejos de coordinación Mn-(III) .....	62
4.1.2	Espectroscopia FT-IR de los ligantes, complejos de coordinación y materiales modificados .....	66
4.1.3	Espectroscopia RMN .....	76
4.1.3.1	Resonancia Magnética Nuclear, RMN <sup>13</sup> C .....	76
4.1.3.2	Resonancia Magnética Nuclear, RMN <sup>1</sup> H .....	79
4.1.3.3	Resonancia Magnética Nuclear Bidimensional, HMBC .....	82
4.2.	CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS MATERIALES MODIFICADOS .....	84
4.2.1	Análisis Químico elemental (EAA ) .....	84
4.2.2	Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) .....	86
4.2.3	Difracción de Rayos X en polvo (DRX) .....	89
4.3	EVALUACIÓN CATALÍTICA PRELIMINAR DE LOS MATERIALES OBTENIDOS .....	92
	CONCLUSIONES .....	97
	RECOMENDACIONES .....	99
	ALCANCES DE LA INVESTIGACIÓN .....	100

BIBLIOGRAFÍA .....	101
ANEXOS .....	109

## LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1. Clasificación estructural de los filosilicatos .....	31
Tabla 2. Frecuencias de absorción más representativas para los ligantes $H_2(3,5\text{-dtSALEN})$ y $H_2(3,5\text{-dtSALHD})$ .....	66
Tabla 3. Frecuencias de absorción más representativas para los complejos $[Mn(3,5\text{-dtSALEN})Cl]$ y $[Mn(3,5\text{-dtSALHD})Cl]$ .....	70
Tabla 4. Desplazamiento químico para los carbonos de los ligantes $H_2(3,5\text{-dtSALEN})$ y $H_2(3,5\text{-dtSALHD})$ en RMN $^{13}C$ .....	78
Tabla 5. Desplazamiento químico para los protones de los ligantes $H_2(3,5\text{-dtSALEN})$ y $H_2(3,5\text{-dtSALHD})$ en RMN $^1H$ .....	81
Tabla 6. Contenido de Mn y eficiencia de inserción del metal para los sólidos inmovilizados .....	84
Tabla 7. Capacidad de intercambio catiónico (CIC) y porcentaje de Carga compensada (%CC) para los sólidos de partida y modificados .....	87
Tabla 8. Epoxidación de Ciclohexeno catalizada por los complejos I y II operando en fase homogénea y los respectivos materiales Inmovilizados .....	93
Tabla 9. Tiempo de retención para los compuestos involucrados en la reacción de epoxidación de ciclohexeno .....	94

## LISTA DE FIGURAS

pág.

Figura 1.	Estructura de un tetraedro a) Tetraedro de $\text{SiO}_4$ b) Capas de tetraedros c) anillos de seis tetraedros d) lámina de tetraedros .....	27
Figura 2.	Estructura de un octaedro a) Octaedro de $\text{AlO}_6$ b) Capa de Octaedros .....	28
Figura 3.	Lámina T:O o 1:1 de un filosilicato dioctaédrico bilaminar .....	29
Figura 4.	Lámina T:O:T o 2:1 de un filosilicato dioctaédrico trilaminar .....	29
Figura 5.	Representación esquemática de la pilarización de arcillas I. Arcilla natural II. Introducción de los pilares en la región interlaminar de la arcilla III. Fijación de los pilares por tratamiento térmico .....	34
Figura 6.	Estructura Ligantes SALEN y Complejos M-(SALEN) .....	37
Figura 7.	Preparación de bases de Schiff .....	38
Figura 8.	Preparación del complejo metálico Mn-(SALEN) .....	39
Figura 9.	Posibles acercamientos del sustrato al complejo M-(SALEN) .....	40
Figura 10.	Epoxidación de olefinas .....	41
Figura 11.	Mecanismo de reacción de epoxidación por medio de a) peroxiácidos y b) oxidación por hidroperóxidos a base de metales de transición .....	42
Figura 12.	Reacción de sustitución nucleofílica sobre un epóxido .....	43
Figura 13.	Reacción de apertura del 1,2-epoxi-ciclopentano en medio ácido .....	43
Figura 14.	Reacción de apertura del 1,2-epoxi-ciclopentano en medio básico .....	44
Figura 15.	Reacción del metiloxirano con reactivos de Grignard .....	44
Figura 16.	Posibles productos que se pueden obtener por reacción de un epóxido con diferentes sustratos .....	45
Figura 17.	Ciclo catalítico del complejo SALEN-Mn(III) en la epoxidación de eteno con Iodosilbenceno (PhIO) como agente oxidante .....	46
Figura 18.	Síntesis del ligante <i>N,N'</i> -bis(3,5-diterbutilsalicilideno)-etilendiimina abreviado como $H_2(3,5\text{-dtSALEN})$ .....	52
Figura 19.	Síntesis del ligante <i>N,N'</i> -bis(3,5-ditercbutilsalicilideno)-1,2-ciclohexanodiimina $H_2(3,5\text{-dtSALHD})$ .....	52

Figura 20. Síntesis del complejo cloruro [N´N-bis-(3,5-di <i>terc</i> butil salicilideno)-Etilendiimino] Manganese (III), [Mn(3,5- <i>dt</i> SALEN)Cl] .....	53
Figura 21. Síntesis del complejo cloruro [N´N-bis-(3,5-di <i>terc</i> butil salicilideno)-1,2-ciclohexanodiimino]Manganese (III), [Mn(3,5- <i>dt</i> SALHD)Cl] .....	54
Figura 22. Adsorción directa del complejo a) [Mn(3,5- <i>dt</i> SALEN)Cl] b) [Mn(3,5- <i>dt</i> SALHD)Cl] sobre la arcilla previamente pilarizada con Al (Método A) .....	55
Figura 23. Intercalación - pilarización convencional de la arcilla con Al, homoionización con MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O, seguida de formación <i>in-situ</i> del complejo por adsorción del ligante a) H <sub>2</sub> (3,5- <i>dt</i> SALEN) o b) H <sub>2</sub> (3,5- <i>dt</i> SALHD) (Método B) .....	56
Figura 24. Pilarización / Encapsulación simultánea del complejo a) [Mn(3,5- <i>dt</i> SALEN)Cl] b) [Mn(3,5- <i>dt</i> SALHD)Cl] en Al-BVC .....	57
Figura 25. Esquema general para el procedimiento de reacción de epoxidación de ciclohexeno .....	60
Figura 26. Espectros UV-vis para los ligantes tipo SALEN .....	63
Figura 27. Espectros UV-vis para los complejos tipo SALEN-Mn(III) .....	64
Figura 28. Espectros UV-vis para ligantes y complejos tipo SALEN-Mn(III) en diclorometano 0.001M .....	65
Figura 29. Espectro FTIR en la región 4000-500 cm <sup>-1</sup> a) H <sub>2</sub> (3,5- <i>dt</i> SALEN) y b) H <sub>2</sub> (3,5- <i>dt</i> SALHD) .....	67
Figura 30. Espectro FTIR en la región 4000-500 cm <sup>-1</sup> a) [Mn(3,5- <i>dt</i> SALEN)Cl] y b) [Mn(3,5- <i>dt</i> SALHD)Cl] .....	69
Figura 31. Espectro FTIR de la arcilla de partida, Bentonita del Valle del Cauca, BVC .....	71
Figura 32. Espectro FTIR de a) [Mn(3,5- <i>dt</i> SALEN)Cl] b) IA@Al-BVC c) IB@Al-BVC d) IC@Al-BVC .....	72
Figura 33. Espectro FTIR de a) [Mn(3,5- <i>dt</i> SALHD)Cl] b) IIA@Al-BVC c) IIB@Al-BVC d) IIC@Al-BVC .....	74
Figura 34. Espectro RMN <sup>13</sup> C para el ligante a) H <sub>2</sub> (3,5- <i>dt</i> SALEN) y b) H <sub>2</sub> (3,5- <i>dt</i> SALHD) .....	77
Figura 35. Espectro RMN <sup>1</sup> H para los ligantes a) H <sub>2</sub> (3,5- <i>dt</i> SALEN) b) H <sub>2</sub> (3,5- <i>dt</i> SALHD) .....	79

Figura 36. Espectro de correlación HMBC para los ligantes a) $H_2(3,5\text{-dtSALEN})$ y b) $H_2(3,5\text{-dtSALHD})$ .....	82
Figura 37. Evolución de la CIC en función del método de modificación empleado .....	88
Figura 38. DRX-polvo bentonita del Valle del Cauca BVC .....	89
Figura 39. DRX-polvo de los materiales modificados para el complejo $[Mn(3,5\text{-dtSALEN})Cl]$ respecto al material de partida .....	90
Figura 40. DRX-polvo de los materiales modificados para el complejo $[Mn(3,5\text{-dtSALHD})Cl]$ respecto al material de partida .....	91
Figura 41. Cromatograma obtenido tras el seguimiento de las muestras en la epoxidación de ciclohexeno a 6h de reacción para IIC@Al-BVC .....	93
Figura 42. Porcentaje de C (conversión), R (rendimiento) y S (selectividad) para los sólidos modificados y los complejos tipo SALEN-Mn(III) .....	95

## LISTA DE ABREVIATURAS

Al-BVC	Arcilla pilarizada con aluminio
BVC	Bentonita del Valle del Cauca
CIC	Capacidad de Intercambio Catiónico
°C	Grados centígrados
%CC	Porcentaje de carga compensada
DRX	Difracción de Rayos X
EAA	Espectroscopia de Absorción Atómica
FT-IR	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier
GIMFC	Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis
HMBC	Heteronuclear multiple bond connectivity
I	Complejo <i>[Mn(3,5-dtSALEN)Cl]</i>
II	Complejo <i>[Mn(3,5-dtSALHD)Cl]</i>
PhIO	Iodosilbenceno
PILCs	Arcillas pilarizadas
RMN <sup>13</sup> C	Resonancia Magnética Nuclear de carbono 13
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear protónica
UV-vis	Ultravioleta – visible

## LISTA DE ANEXOS

pág.

Anexo A. Curvas de calibración y condiciones de medida para la determinación por espectroscopia de absorción atómica de Ca, K, Si, Al, Mg y Mn .....	86
Anexo B. Cromatogramas obtenidos mediante el monitoreo en las reacciones de epoxidación de ciclohexeno para cada uno de los catalizadores .....	109



## RESUMEN

Los complejos cloruro de *[N'N-bis-(3,5-diterbutilsalicilideno)-etilendiimino] manganeso (III)*,  $[\text{Mn}(3,5\text{-dtSALEN})\text{Cl}]$  (I) y cloruro de *[N'N-bis-(3,5-diterbutilsalicilideno)-1,2-ciclohexanodiimino] manganeso (III)*  $[\text{Mn}(3,5\text{-dtSALHD})\text{Cl}]$  (II) con diferentes sustituyentes en el puente diimina fueron encapsulados dentro de una bentonita natural, de bajo costo y altamente disponible, proveniente del valle del cauca (BVC) por comparación de tres diferentes metodologías. Método A. Adsorción directa de los complejos tipo SALEN-Mn(III) sobre la arcilla previamente intercalada/pilarizada con aluminio (denotada como Al-BVC). Método B. Una metodología de dos pasos en fase líquida que involucra *i)* Adsorción de cloruro de manganeso (II) en solución metanólica dentro de una arcilla pilarizada con aluminio, seguido de *ii)* Difusión del ligante tipo SALEN en metanol. Método C. Pilarización/encapsulación simultáneas de los complejos tipo SALEN-Mn(III) sobre la arcilla cruda seguido de calcinación a 200°C. Todos los materiales modificados y la arcilla de partida fueron caracterizados por análisis químico elemental (EAA), capacidad de intercambio catiónico (CIC) y difracción de rayos X en polvo (DRX) y los ligantes y complejos sintetizados por Espectroscopia Ultravioleta visible (UV-vis), Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y Resonancia magnética nuclear (RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ). En todos los casos se confirmó la síntesis de los complejos así como también el atrapamiento físico de los mismos dentro de la matriz arcillosa, teniendo en cuenta que los catalizadores preparados por procesos simultáneos de pilarización/encapsulación, Método C, mostraron una mayor eficiencia en la estabilización del metal sobre el aluminosilicato en comparación a los Métodos A y B.

En general todos los nuevos materiales IA, IB, IC@Al-BVC y IIA, IIB, IIC@Al-BVC para los complejos dtSALEN-Mn(III) y dtSALHD-Mn(III) respectivamente, evidencian una alta actividad catalítica en la epoxidación de ciclohexeno a temperatura ambiente usando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante en acetato de etilo, así como también una alta selectividad hacia el epóxido de ciclohexeno con significativos porcentajes de conversión.

## ABSTRACT

Complexes [Mn(3,5-dtSALEN)Cl], chloride-[*N,N*-bis-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidene)-ethylenediimine] manganese(III) and [Mn(3,5-dtSALHD)Cl], chloride [*N,N*-bis-(3,5 – di-*tert*-butylsalicylidene)-1,2-cyclohexanediimine] manganese(III) with different substituents on the diimine bridge were encapsulated into a low cost, highly available natural bentonite from the Valley of Cauca (BVC), Colombia, by comparison of three different methodologies. Method A—direct adsorption of SALEN-type complexes Mn (III) on the previous clay sandwiched/pillared with aluminum (denoted as Al-BVC). Method B—two step liquid phase methodology *i*) adsorption of manganese(II) chloride in methanolic solution within an aluminum pillared clay, followed by *ii*) diffusion of the ligand SALEN-type in methanol. Method C—simultaneous pillaring/encapsulation of the manganese(III) SALEN-type complexes on the raw clay followed by calcination at 200°C. All modified materials and the parent clay were characterized by elemental chemical analysis by atomic absorption spectroscopy (EAA), cationic exchange capacity (CEC) and powder X-ray diffraction (DRX) and the ligands and complexes synthesized by spectroscopies UV-vis, FT-IR and  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  –NMR.

In all cases confirmed the synthesis of complexes as well as physical trapping them within the clay matrix, given that the catalysts prepared by simultaneous processes of pillaring/encapsulation, Method C, showed a higher efficiency stabilization of the metal on the aluminosilicate compared to Methods A and B.

In general all new materials; IA, IB, IC@Al-BVC and IIA, IIB, IIC@Al-BVC for dtSALEN-Mn(III) and dtSALHD-Mn(III) complexes respectively, show high catalytic activity in the epoxidation of cyclohexene at room temperature using  $\text{H}_2\text{O}_2$  as oxygen source in ethyl acetate and also the solids presented high cyclohexene epoxide selectivity with significant conversion rates.

## INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años la política de producción más limpia (PML) ha prestado gran atención a la implementación de procesos ecológicamente aceptables en la obtención de productos químicos. Las investigaciones apuntan hacia la reducción de subproductos tóxicos o dañinos, control en el desecho y vertimiento de los mismos a los cuerpos de agua, disminución en el volumen de agentes químicos empleados, entre otros, motivando además a los entes encargados para que mejoren la calidad de sus procesos con el fin de prevenir o en su defecto remediar la contaminación ya ocasionada.

La epoxidación es una importante reacción de oxidación empleada a nivel industrial tanto en los campos agroquímico y farmacéutico como una ruta para la formación de compuestos útiles que a su vez sirven como productos base para la fabricación de resinas, fibras artificiales, fármacos, cosméticos, adhesivos, insecticidas etc., o como intermediarios sintéticos muy usados en la preparación de moléculas bioactivas o productos con actividad biológica, entre otros. Esto ha derivado un gran interés en el desarrollo de rutas para la preparación de epóxidos bajo condiciones óptimas de reacción, así como para la obtención de esta clase de compuestos enantioméricamente puros y con un alto rendimiento.

En esta búsqueda de alternativas se ha encontrado que los complejos tipo SALEN-Mn(III) operando en fase homogénea catalizan de manera muy eficaz la epoxidación de alquenos en conjunto con diversos agentes oxidantes, sin embargo, su aplicación no permite la reutilización, o en el mejor de los casos, demanda aplicar costosas etapas adicionales de separación. A su vez, comparados con la contraparte homogénea, los sistemas heterogéneos tienen ventajas inherentes como la fácil recuperación, reutilización, adaptabilidad, estabilidad, manejo y fácil separación del catalizador del medio de reacción.

Es por lo anterior, que un campo de gran interés en la actualidad es la heterogenización de compuestos de coordinación, que permite combinar la alta actividad y selectividad características de un catalizador operando en fase homogénea con la fácil separación, recuperación y reutilización características de un catalizador sólido operando en fase heterogénea. Esto se puede lograr mediante la inmovilización de los diversos catalizadores operando en fase homogénea sobre matrices sólidas porosas tales como carbón activado, alúmina, zeolitas, arcillas pilarizadas, entre otras.

Por su parte las arcillas pilarizadas se han empleado para la encapsulación de catalizadores inorgánicos, debido a su alta disponibilidad, acompañada de propiedades tales como alta superficie específica y espaciado basal, no obstante, dentro del contexto científico nacional, se ha tenido una corta visión acerca de este tipo de minerales, donde su principal y casi único desarrollo serio y sistemático ha estado ligado directamente a la industria de la cerámica,

particularmente en la última década. Lo anterior sin desconocer que en varias instituciones se han realizado trabajos muy interesantes desde el punto de vista de la identificación y caracterización de arcillas en el ámbito nacional. Sin embargo, incluso en este sentido, falta aún mucho por hacer para lograr un mapa actualizado y completo sobre las riquezas que Colombia tiene en esta materia. En el campo de la catálisis por ejemplo, estos minerales han sido escasamente estudiados en nuestro país, posiblemente por las mismas razones evocadas anteriormente, lo que los hace, en conjunto con sus propiedades, excelentes candidatos como soportes catalíticos para inmovilizar el tipo de complejos mencionado.

De esta manera el presente trabajo se llevó a cabo mediante la inmovilización de dos complejos tipo SALEN-Mn(III) en soportes inorgánicos como son las arcillas pilarizadas a partir de una bentonita del Valle del Cauca y la evaluación catalítica de los materiales obtenidos, como sólidos activos en la reacción de epoxidación de ciclohexeno con peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

La inmovilización se realizó aplicando tres estrategias de encapsulación estrictamente físicas con el fin inmediato de encontrar la metodología que permita incrementar comparativamente y de manera significativa, la eficiencia de inserción del metal en esta clase de materiales, como son las arcillas pilarizadas y/o expandidas, respecto a lo que se ha alcanzado en la literatura.

Lo anterior con el objetivo final de obtener un catalizador que combine la alta actividad y selectividad catalítica de esta clase de complejos en la reacción de interés con la mayor estabilidad, fácil recuperación y reutilización que caracterizan al catalizador en fase heterogénea, teniendo en cuenta que la implementación de este tipo de sólidos como catalizadores en la reacción de epoxidación de olefinas es un desafío muy atractivo como una ruta ambientalmente más amigable a los métodos en presencia del catalizador en fase homogénea, contemplando el propósito esencial de esta investigación dentro de la función de la química como ciencia que permite mejorar los procesos industriales para que impacten en mínima medida el medio ambiente.

De igual forma, este trabajo se llevó a cabo en contribución al desarrollo de las líneas de investigación en catálisis ambiental y en compuestos de coordinación y catálisis homogénea, adscritas al grupo de investigación en materiales funcionales y catálisis (GIMFC) de la Universidad de Nariño, con el fin de profundizar y enriquecer los conocimientos previos que se tienen acerca del tema así como también dar continuidad a la investigación que se ha venido desarrollando al interior del grupo.

## 1. OBJETIVOS

### 1.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar e inmovilizar dos complejos tipo SALEN-Mn(III) en una bentonita cálcica de origen Colombiano y evaluar la actividad catalítica de los sólidos obtenidos en la epoxidación de ciclohexeno.

### 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar los ligantes  $H_2(3,5\text{-dtSALEN})$  y  $H_2(3,5\text{-dtSALHD})$  y caracterizarlos con ayuda de las técnicas espectroscópicas: Ultravioleta visible (UV-vis), Infrarroja (FT-IR) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN  $^1H$ , RMN  $^{13}C$  mono y bidimensional).
- Sintetizar los complejos  $[Mn(3,5\text{-dtSALEN})Cl]$  y  $[Mn(3,5\text{-dtSALHD})Cl]$  y caracterizarlos preliminarmente mediante espectroscopias Ultravioleta visible (UV-Vis) e Infrarroja (FT-IR).
- Inmovilizar los complejos sintetizados en una bentonita cálcica proveniente del Valle del Cauca, mediante tres metodologías: A) Adsorción directa B) Pilarización / formación *in-situ* del complejo por adsorción del ligante tipo SALEN y C) Intercalación/encapsulación simultáneas.
- Caracterizar fisicoquímicamente los materiales resultantes mediante: Análisis químico elemental por espectroscopia de absorción atómica (EAA), capacidad de intercambio catiónico (CIC) y difracción de rayos X en polvo (DRX).
- Evaluar la actividad catalítica de los sólidos inmovilizados en comparación con los complejos en fase homogénea bajo las mismas condiciones de reacción, en la epoxidación de ciclohexeno a temperatura ambiente empleando peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

## 2. ESTADO DEL ARTE

### 2.1 ANTECEDENTES

En la reacción de epoxidación a lo largo de los años se han usado numerosos catalizadores intentando encontrar el que se ajuste adecuadamente a los intereses enantioselectivos y de rendimiento, es así, como se han usado peroxiácidos, hidroperóxidos, dioxiranos, complejos peroxo molibdeno quirales, oxaziridinas quirales y combinación de tartratos de molibdeno e hidroperóxido, entre otros<sup>1</sup>.

Siddall y col.<sup>2</sup> fueron los primeros en introducir los complejos SALEN-metal como catalizadores en epoxidación alrededor de 1980. Sus primeros reportes incluían una serie de complejos SALEN-cromo catiónicos y su habilidad para la epoxidación de alquenos, además encontraron que ligantes donores como óxidos de fosfina conllevan a un incremento en el rendimiento de la reacción.

En 1986 Srinivasan y col.<sup>3</sup> reportaron también complejos SALEN similares pero en este caso con especies catiónicas de Mn(III) capaces de epoxidar varios alquenos empleando lodosilbenceno como agente oxidante y mucho más eficientes que sus análogos con cromo.

Nakajima y col.<sup>4</sup> llevaron a cabo el primer uso de complejos SALEN-metal para la oxidación catalítica asimétrica de olefinas empleando catalizadores a base de vanadio y en la mayoría de los casos reportaron porcentajes de rendimiento entre 20-40%; después Nishinaga y col.<sup>5</sup> reportaron el uso de catalizadores similares a base de cobalto en la epoxidación de estireno en 2-propanol encontrando un exceso enantiomérico de 1-feniletanol y porcentajes de rendimiento en un rango de 25-48%.

Pero solo hasta 1990 se obtuvieron niveles útiles de inducción asimétrica y rendimiento de reacción, logrados mediante el uso de complejos SALEN a base de metales de transición (SALEN-metal), combinado con lodosilarenos como agentes oxidantes, gracias a Zhang y col.<sup>6</sup>

---

<sup>1</sup>DALTON, C. y col. Recent progress towards the understanding of metal-salen catalysed asymmetric alkene epoxidation. En: Topics in Catalysis. Vol. 5 (1998); p. 75.

<sup>2</sup>SIDDALL, T. y col. Isolation and molecular structure of unusual oxochromium(V) cations for the catalytic epoxidation of alkenes. En: Journal of Chemical Society: Chemical Communication. (1983); p. 1185-1186.

<sup>3</sup>SRINIVASAN, K.; MICHAUD, P. and KOCHI, J. Epoxidation of olefins with cationic (salen)manganese(III) complexes. The modulation of catalytic activity by substituents. En: Journal of the American Chemical Society. Vol. 108, No. 9 (1986); p. 2309.

<sup>4</sup>NAKAJIMA, K. KOJIMA, M and FUJITA, J. Asymmetric Oxidation of Sulfides to Sulfoxides by Organic Hydroperoxides with Optically Active Schiff Base-Oxovanadium(IV) Catalyst. En: Chemical Letters. Vol. 15 (1986); p. 1483.

<sup>5</sup>NISHINAGA, A.; YAMATO y col. Asymmetric induction in oxygenation of styrene catalyzed by cobalt schiff base complex. Original. En: Tetrahedron Letter. (1988); p. 6309-6312.

<sup>6</sup>ZHANG, W. y col. Enantioselective Epoxidation of Unfunctionalized Olefins Catalyzed by (Sa1en)manganese Complexes. En: Journal of American Chemical Society. Vol. 112 (1990); p. 2801.

En 1991, Jacobsen y col.<sup>7</sup> reportaron los resultados de su estudio al probar catalizadores SALEN derivados de 1,2-diaminociclohexano en epoxidación de 5 olefinas diferentes, usando hipoclorito de sodio (industrialmente atractivo) como agente oxidante; ellos encontraron valores cercanos al 96% de rendimiento y 98% de exceso enantiomérico (ee), que posicionaron a los complejos como excelentes catalizadores en fase homogénea para activar la mencionada reacción.

En el mismo año, Jacobsen y col.<sup>8</sup> al estudiar el efecto electrónico de los sustituyentes en catalizadores asimétricos encontraron que existe un control electrónico importante sobre la enantioselectividad de los complejos quirales SALEN-Mn(III) así, con grupos electrodonores en el catalizador, se incrementa la enantioselectividad, mientras que con grupos electroatrayentes aumenta el porcentaje de epoxidación. Igualmente, encontraron que estos complejos funcionan especialmente bien sobre los alquenos *cis* disustituidos como sustratos.

Irie y col.<sup>9</sup> reportaron un complejo SALEN-manganeso quiral similar (aunque menos efectivo) al del grupo de Jacobsen para la epoxidación asimétrica de alquenos evidenciando una alta enantioselectividad con un 50% de exceso enantiomérico.

En los últimos años se han usado varios complejos tipo SALEN con metales de transición principalmente Mn(III), Fe(III), Ni(II), Cr(III) y Ru(III), como catalizadores para la epoxidación de olefinas empleando PhIO (Iodosilbenceno), NaClO (hipoclorito de sodio) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (peróxido de hidrógeno) como agentes oxidantes en la reacción de interés, estableciendo que la naturaleza del agente oxidante afecta el mecanismo de la reacción así como la eficiencia del catalizador empleado<sup>10</sup>.

Du Xiang-Dong y col.<sup>11</sup> realizaron el estudio de la epoxidación selectiva de olefinas no funcionalizadas catalizadas por complejos asimétricos tipo base de Schiff-Mn(III), empleando Iodosilbenceno como oxidante terminal. Los resultados mostraron que los complejos asimétricos son catalizadores más efectivos en la reacción de interés en comparación con sus análogos simétricos, obteniendo porcentajes de rendimiento de 73%, 98% y 92% para las tres olefinas usadas (estireno, ciclohexeno y  $\alpha$ -metilestireno), respectivamente.

---

<sup>7</sup>JACOBSEN, E.; ZHANG, W. and MUCI, A. Highly Enantioselective Epoxidation Catalysts Derived from 1,2-Diaminocyclohexane. En: Journal American Chemical Society. Vol. 113 (1991); p. 7063.

<sup>8</sup>JACOBSEN, E.; ZHANG, W. and GILLER, M. Electronic Tuning of Asymmetric Catalysts. En: Journal American Chemical Society. Vol. 113 (1991); p. 6703.

<sup>9</sup>IRIE, R. y col. Catalytic asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins. En: Tetrahedron Letters. Vol. 31 (1990); p. 7345.

<sup>10</sup>BRYLIAKOV, K.; BABUSHKIN, D. and TALSI, E. <sup>1</sup>H NMR and EPR spectroscopic monitoring of the reactive intermediates of Salen/Mn(III) catalyzed olefin epoxidation. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 158 (2000); p. 26-29.

<sup>11</sup>DU, X. and YU, X. Selective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by unsymmetric M(III)-Schiff base complexes. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 126 (1997); p. 109.

Kureshy y *col.*<sup>12</sup> plantearon un procedimiento ambientalmente amigable para la epoxidación enantioselectiva de alquenos no-funcionalizados catalizada por complejos homoquirales diméricos tipo SALEN-Mn(III) con peróxido de hidrógeno y el aducto UHP (urea hydrogen peroxide) como oxidantes, encontrando que esta clase de dímeros presenta una mayor estabilidad y mayor reusabilidad que sus análogos monoméricos; de igual manera, confirmaron la importancia de usar un co-catalizador derivado de óxidos de fosfina en la epoxidación de alquenos, cuando se emplea H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante.

La heterogenización es un campo que ha adquirido gran importancia en catálisis y que se ha venido usando en los últimos años por las ventajas que suponen la fácil separación y el reuso del catalizador. Es así como se han probado numerosos sólidos porosos inorgánicos como soportes para la inmovilización de catalizadores homogéneos, entre los que se encuentran carbón activado<sup>13</sup>, alúmina<sup>14</sup>, sílica gel<sup>15</sup>, zeolitas<sup>16</sup>, laponitas<sup>17</sup>, arcillas naturales y arcillas pilarizadas<sup>18</sup>, entre otros. Estos materiales presentan, en mayor o menor grado, la posibilidad de recibir complejos moleculares de gran tamaño sin perturbar la estructura de los mismos.

Park y *col.*<sup>19</sup> investigaron la epoxidación asimétrica de estireno usando complejos tipo SALEN quirales heterogenizados a partir de materiales mesoporosos órgano-funcionalizados de tipo MCM41, encontrando unos resultados muy similares comparados con los obtenidos en la reacción en fase homogénea.

Silva y *col.*<sup>20</sup> probaron varios complejos tipo [Mn-SALEN-X] no quirales con diversos sustituyentes sobre los puentes diimina y el aldehído; estudiaron la actividad catalítica a temperatura ambiente en la epoxidación de estireno, usando dos fuentes de oxígeno: NaOCl o PhIO, y dos solventes: CH<sub>3</sub>CN y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. En general los catalizadores presentaron una buena quimioselectividad en la epoxidación de estireno, demostrando alta actividad y selectividad para estas reacciones tanto en fase homogénea como heterogénea.

<sup>12</sup>KURESHY, R. y *col.* Environment friendly protocol for enantioselective epoxidation of non-functionalized alkenes catalyzed by recyclable homochiral dimeric Mn(III) salen complexes with hydrogen peroxide and UHP adduct as oxidants. En: *Catalysis Letters*. Vol. 107 (2006); p. 127.

<sup>13</sup>SILVA, A. y *col.* Chiral manganese(III) Schiff base complexes anchored onto activated carbon as enantioselective heterogeneous catalysts for alkene epoxidation. En: *Carbon*. 43 (2005); p. 2096.

<sup>14</sup>GANDÍA, L.; VICENTE, M. and GIL, A. Preparation and characterization of manganese oxide catalysts supported on alumina and zirconia-pillared clays. En: *Applied Catalysis A: General*. Vol. 196 (2000); p. 281.

<sup>15</sup>CHOUDARY, B. y *col.* Silica gel anchored chiral Mn(III)salen complexes for enantioselective epoxidation of unfunctionalised olefins. En: *Catalysis Letters*. Vol. 76 (2001); p. 1.

<sup>16</sup>GBERY, G.; ZSIGMOND, A. and BALKUS, K. Enantioselective epoxidations catalyzed by zeolite MCM-22 encapsulated Jacobsen's catalyst. En: *Catalysis Letters*. Vol. 74 (2001); p. 77.

<sup>17</sup>KUZ'NIARSKA-BIERNACKA, I. y *col.* Organo-Laponites as Novel Mesoporous Supports for Manganese(III) salen Catalysts. En: *Langmuir*. Vol. 21 (2005); p. 10825.

<sup>18</sup>BINITHA, N. and SUGUNAN, S. Preparation, characterization and catalytic activity of titania pillared montmorillonite clays. En: *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 93 (2006); p. 82.

<sup>19</sup>PARK, D. y *col.* Asymmetric epoxidation of styrene on the heterogenized chiral salen complexes prepared from organo-functionalized mesoporous materials. En: *Catalysis Letters*. Vol. 78 (2002); p. 45-47.

<sup>20</sup>SILVA, A.; FIGUEIREDO DE CASTRO, B. and FREIRE, C. Manganese(III) salen complexes anchored onto activated carbon as heterogeneous catalysts for the epoxidation of olefins. En: *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 68 (2004); p. 83.



Las arcillas pilarizadas son materiales microporosos que se han venido empleado como soportes catalíticos por sus diversas ventajas estructurales. Investigaciones reportan arcillas pilarizadas con hidróxidos y compuestos organometálicos de los más diversos elementos químicos ( $\text{Al}^{21}$ ,  $\text{Fe}^{22}$ ,  $\text{Cr}^{23}$ ,  $\text{Zr}^{24}$ ,  $\text{Ti}^{25}$  entre otros) originando, después de la calcinación, óxidos estables intercalados del catión correspondiente.

La pilarización o intercalación de arcillas con alúmina, se emplea para transformar las estructuras inestables de la arcillas en estructuras altamente porosas y estables. Las grandes partículas de óxido, que constituyen los pilares entre las láminas de la arcilla, previenen el colapso de las mismas y contribuyen a la formación de poros con dimensiones de entre 0,8 y 2,0nm, dependiendo de la naturaleza del metal intercalado. La presencia de poros tan grandes en arcillas pilarizadas puede facilitar la introducción y estabilización de los complejos metálicos<sup>26</sup>. Esto resulta de gran interés en el ámbito catalítico y por lo tanto, la preparación de catalizadores soportados de Mn, específicamente complejos tipo SALEN, para ser evaluados en la reacción de epoxidación de ciclohexeno se ha convertido en una alternativa promisorio y de carácter innovador.

Das y *col.*<sup>27</sup> presentaron por primera vez la encapsulación de complejos SALEN–Mn(III) quirales en arcillas pilarizadas con aluminio; considerando que esta clase de arcillas presentaba diversas propiedades estructurales por sus áreas superficiales y dimensiones de poro, evaluaron la influencia de dichas características sobre la encapsulación quiral de complejos y su aplicación en una reacción estándar de epoxidación de alquenos. Para la epoxidación enantioselectiva del estireno usaron lodosilbenceno y ácido *m*-cloroperoxibenzoico como agentes oxidantes.

Cardoso y *col.*<sup>28</sup> referencian tres metodologías diferentes para la inmovilización de un complejo SALEN–Mn(III) no quiral que involucra grupos fenilo voluminosos en los puentes imina. El volumen de manganeso contenido en las muestras (obtenido por AAS) indicó que cerca del 20% del complejo agregado inicialmente fue efectivamente inmovilizado en la matriz sólida, independiente del método de

---

<sup>21</sup>AOUAD, A.; MANDALIA, T. and BERGAYA, F. A novel method of Al-pillared montmorillonite preparation for potential industrial up-scaling. En: Applied Clay Science. Vol. 28 (2005); p. 175.

<sup>22</sup>GUO, J. and AL-DAHMAN, M. Activity and stability of iron-containing pillared clay catalysts for wet air oxidation of phenol. En: Applied Catalysis A: General. Vol. 299 (2006); p. 175.

<sup>23</sup>ROULIA, M. Synthesis and characterization of novel chromium pillared clays. En: Materials Chemistry and Physics. Vol. 91 (2005); p. 281.

<sup>24</sup>GIL, A.; VICENTE, M. and GANDÍA, L. Main factors controlling the texture of zirconia and alumina pillared clays. En: Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 34 (2000); p. 115.

<sup>25</sup>BINITHA, N. and SUGUNAN, S., Op. cit., p. 84.

<sup>26</sup>RAMASWAMY, V. and KRISHNAN, S. Immobilization and characterization of copper chlorophthalocyanine on alumina-pillared montmorillonite. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 181 (2002); p. 81-82.

<sup>27</sup>DAS, P. y *col.* Encapsulation of chiral Mn(III) salen complexes into aluminium pillared clays: Application as heterogeneous catalysts in the epoxidation of styrene. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 248 (2006); p. 135.

<sup>28</sup>CARDOSO, B. y *col.* Mn(III) salen complex immobilised into pillared clays by in situ and simultaneous pillaring/encapsulation procedures Application in the heterogeneous epoxidation of styrene. En: Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 86 (2005); p. 295.

preparación usado. Los materiales obtenidos se comportaron como catalizadores quimioselectivos en la epoxidación de estireno en fase heterogénea a temperatura ambiente, usando PhIO como agente oxidante.

Teniendo en cuenta estos resultados el Grupo de investigación en materiales funcionales y catálisis con la intención de incrementar el débil valor agregado que se les da a las arcillas expandibles (tipo 2:1) en nuestro país frente al gran potencial catalítico que este tipo de soportes presenta y en continuidad y fortalecimiento a la línea de investigación en compuestos de coordinación y catálisis homogénea donde se han venido estudiando este tipo de compuestos se ha interesado en explorar la inmovilización de complejos tipo SALEN en minerales tipo arcilla pilarizada mediante las metodologías más adecuadas reportadas en la literatura para la encapsulación empleando un agente oxidante como  $H_2O_2$  que aunque si bien investigaciones refieren que es menos eficiente que PhIO, se prefiere su baja incidencia en contaminación ambiental.

## 2.2 MARCO TEÓRICO

**2.2.1 Arcillas.** Las arcillas son filosilicatos hidratados de aluminio, de fórmula general  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ , con átomos ordenados en grupos de planos paralelos y unidos fuertemente entre si en un arreglo laminar. Surgen de la descomposición de rocas que contienen feldespato, originadas en un proceso natural que dura decenas de miles de años. El término arcilla no solo tiene connotaciones mineralógicas, sino también de tamaño de partícula, y en este sentido se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de partícula inferior a  $2,0 \mu m$ . Según esto todos los filosilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran dentro de dicho rango de tamaños. Se caracterizan por adquirir plasticidad al ser mezcladas con agua, y también sonoridad y dureza al calentarlas por encima de  $800^\circ C$ . Se las utiliza en muchos procesos industriales, tales como en la elaboración de papel, producción de cemento, refinación de aceites y como adsorbente en multitud de procesos de la industria petroquímica<sup>29</sup>.

**2.2.1.1 Estructura de las arcillas.** Los filosilicatos, como todos los demás grupos de silicatos, están constituidos por una unidad estructural Si-O que es un tetraedro con el Si en el centro y cuatro oxígenos en cada uno de los vértices, como se indica en la figura 1, aún cuando en ocasiones el silicio puede estar sustituido por iones de aluminio o de hierro.

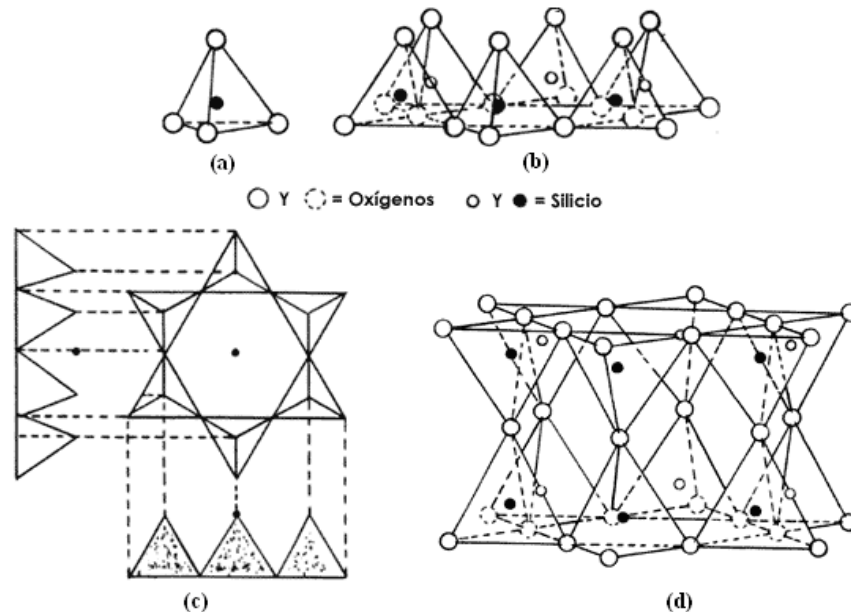
El tetraedro Si-O se encuentra eléctricamente descompensado (el Si aporta cuatro cargas positivas frente a la ocho negativas de los cuatro oxígenos de los vértices), es por ello que los grupos tetraédricos  $(SiO_4)^{-4}$  se unen compartiendo tres de sus

---

<sup>29</sup>ENRIQUEZ, J. A. y SILVA, L. Modificación y Caracterización de arcillas colombianas con Al/Fe, Al-Cu y Al/Fe-Cu como sólidos activos en la oxidación catalítica húmeda de material orgánico biorefractario en medio acuoso diluido. San Juan de Pasto, 2008, p. 19. Trabajo de Grado (Químico). Universidad de Nariño. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química.

cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ , que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos (Fig. 1c).

Figura 1. Estructura de un tetraedro (a) Tetraedro de  $\text{SiO}_4$  (b) capa de tetraedros (c) anillo de seis tetraedros (d) lámina de tetraedros



Fuente<sup>30</sup>

Los octaedros formados por Al y/o Mg en el centro y  $\text{O}^{2-}$  y/o  $\text{OH}^-$  en los seis vértices, como se indica en la figura 2, se encuentran también descompensados eléctricamente (dos cargas positivas si el catión octaédrico es el Mg o tres si se trata de Al, frente a las 12 posibles cargas negativas que pueden aportar los seis vértices) por lo tanto para neutralizarse se comparten entre sí sus vértices formando una capa de octaedros (además se unirán a los silicios de la capa tetraédrica).

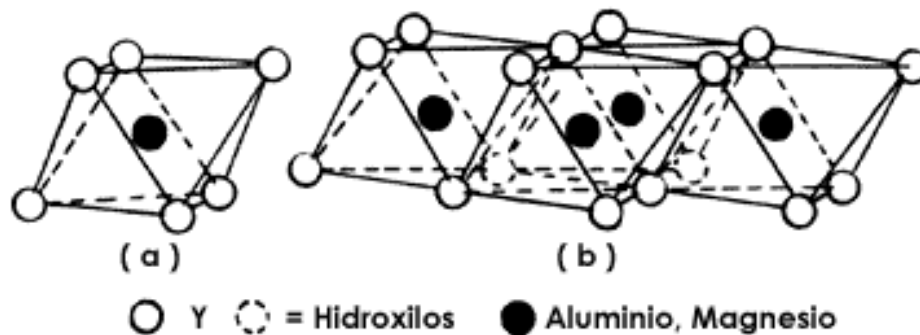
La unión de varios tetraedros, por lo tanto, genera capas que se extienden de forma bidimensional, dando origen a las estructuras laminares. Al unir los vértices para formar anillos tipo 6T (seis tetraedros), como se muestra en la figura 1 (c), las puntas de los tetraedros se encuentran a la misma altura, formando un plano, de igual manera ocurre con los átomos de silicio situados en el centro de los tetraedros y con los de oxígeno situados en las bases. La articulación de esos tres planos conduce a la formación de una capa tetraédrica (tipo T).

<sup>30</sup>Ibid., p. 20.

Siguiendo esta secuencia, se pueden unir los tetraedros hasta formar una estructura tal y como se ilustra en la figura 1 (d). En ésta se observa que las dos capas se encuentran invertidas, una con respecto a la otra, compartiendo uno de los vértices.

Similarmente, existen otros cuerpos poligonales que se pueden unir entre sí para formar cadenas, tal y como ocurre con el octaedro (Figura 2).

Figura 2. Estructura de un octaedro (a) Octaedro de  $\text{AlO}_6$  (b) capa de octaedros



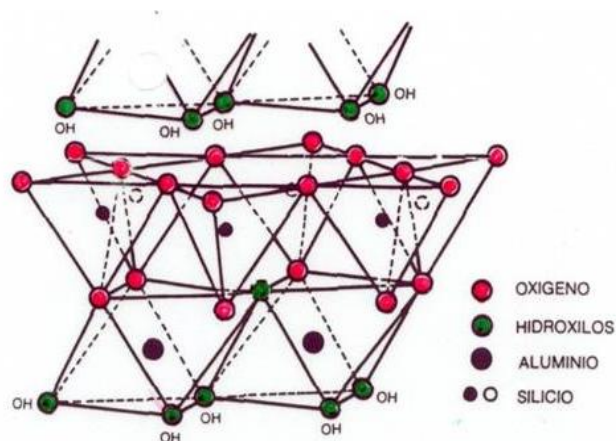
Fuente<sup>31</sup>

Las capas tetraédricas, en el caso de los filosilicatos, se une a capas octaédricas. El plano de unión entre ambas capas está formado por los iones óxido de los tetraedros, que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos  $(\text{OH})^-$  de la capa octaédrica, de forma que, en este plano, queda un  $(\text{OH})^-$  en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los  $(\text{OH})^-$  son reemplazados por los oxígenos apicales de los tetraedros (Figura 3). A la unidad estructural formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina.

Por lo tanto, la unión de una capa del tipo T, con otra del tipo O, genera una lámina T-O, o lámina 1:1, tal y como se ilustra en la figura 3, a cuya clase de filosilicatos se les denomina bilaminares. La coincidencia, sin embargo, no es perfecta cuando se trata de capas T formadas por silicio-oxígeno y de capas tipo O formadas por aluminio-oxígeno-oxhidrilo, lo cual crea un efecto de esfuerzo entre las mismas que es de gran importancia para algunas de las aplicaciones de las arcillas que presentan este tipo de láminas (T-O), por ejemplo el caolín.

<sup>31</sup>Ibid., p. 20.

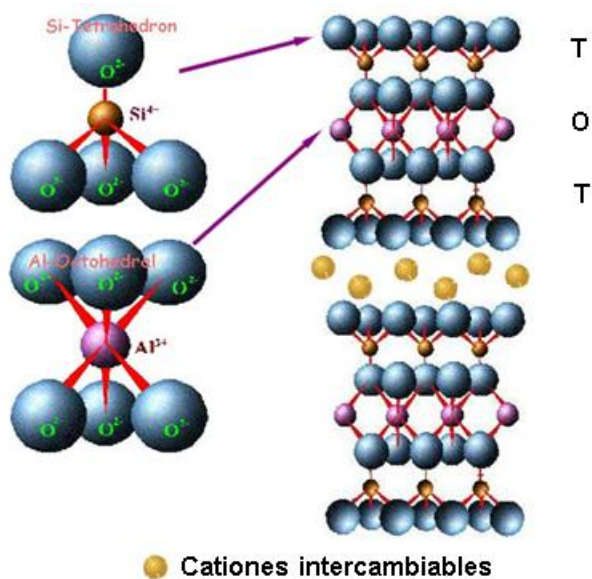
Figura 3. Lámina T:O o 1:1 de un filosilicato dioctaédrico bilaminar



Fuente<sup>32</sup>

Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica, donde los filosilicatos pueden estar formados por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares, 2:1 o T:O:T, donde se obtiene una estructura como la que se indica en la figura 4.

Figura 4. Lámina T:O:T o 2:1 de un filosilicato dioctaédrico trilaminar



Fuente<sup>33</sup>

<sup>32</sup> Ibid., p. 21.

<sup>33</sup> JURADO, M. A. Síntesis de monoglicéridos sobre arcillas modificadas. Preparación de monolaurato de glicerol. San Juan de Pasto, 2008, p. 25. Trabajo de Grado (Químico). Universidad de Nariño. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química.

La lámina T–O–T constituye la parte esencial de las arcillas, es la más completa y no acepta una nueva adición, debido a la saturación de los enlaces. En algunos filosilicatos de este tipo (esmectitas, vermiculitas, micas), las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones de unos cationes por otros de distinta carga. El balance de carga se mantiene gracias a la presencia, en el espacio interlaminar, o espacio existente entre dos láminas consecutivas, de cationes (como por ejemplo en el grupo de las micas), cationes hidratados (como en las vermiculitas y esmectitas) o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas, como sucede en las cloritas.

La unidad formada por una lámina más el espaciado interlaminar se denomina unidad estructural. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na y K) o alcalinotérreos (Mg y Ca).

Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina, por ese motivo los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas<sup>34</sup>.

2.2.1.2 Clasificación de las arcillas. La clasificación de los minerales arcillosos se basa en tres criterios fundamentales que los definen: el espesor de la unidad estructural, su composición química, signo, magnitud y distribución de la carga interlaminar, capacidad de intercambio iónico y su origen y el de los procesos de metamorfismo superiores a los que estuvieron sometidos.

En la tabla 1 de acuerdo a la composición química y contenido iónico se distingue entre minerales trioctaédricos, cuando la totalidad de los sitios octaédricos están ocupados por cationes divalentes, usualmente  $Mg^{2+}$  y dioctaédricos si solamente se encuentran ocupados dos tercios de estos por cationes trivalentes, generalmente  $Al^{3+}$ ; así mismo, los filosilicatos se clasifican en bilaminares o formados por capas en relación 1:1 con un espesor aproximado de 7 Å y trilaminares o formados por capas tipo 2:1 con un espesor aproximado de 10 Å. Finalmente, diferencias en la asociación y simetría de las capas los distinguen entre minerales arcillosos polimorfos, si la composición es la misma, y minerales politipos y heteropolitipos si capas de varios tipos de estructuras se juntan por fuerzas electrostáticas<sup>35</sup>.

La bentonita, arcilla que se utilizó como material de partida, está compuesta principalmente por montmorillonita que a su vez pertenece al grupo de las esmectitas dioctaédricas con estructura trilaminar. Este mineral arcilloso una vez pilarizado presenta excelentes propiedades fisicoquímicas y catalíticas, debido a

---

<sup>34</sup>CARRIAZO, J. Uso de arcillas modificadas para la eliminación de fenol en aguas residuales de la industria del café. Bogotá, 2001, p. 26-29. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química.

<sup>35</sup>DE PABLO, L. Las arcillas: clasificación, identificación, usos y especificaciones industriales. En: Boletín Sociedad Geológica Mexicana. Vol. 27 (1964); p. 52-54.

su elevada superficie específica (80-300 m<sup>2</sup>/g), propiedades ácidas, estructura laminar, capacidad de intercambio catiónico (80-200 meq/100g), y espaciado interlaminar, entre otros.

Tabla 1. Clasificación estructural de los filosilicatos

DIOCTAEDRICOS			TRIOCTAEDRICOS	
BILAMINARES T:O 1:1	KANDITAS	Caolinita	SERPENTINAS	Antigorita
		Nacrita		Crisotilo
		Dichita		Lizardita
		Halloisita		Bertierina
	MICAS	Illita	MICAS	Flogopita
		Moscovita		Biotita
		Paragonita		Lepidolita
		Pirofillita		Talco
TRILAMINARES T:O:T 2:1	ESMECTITAS	Montmorillonita	ESMECTITAS	Saponita
		Beidelita		Hectorita
		Nontronita		Sauconita
		Vermiculita		
	ATAPULGITAS	Paligorskita	ATAPULGITAS	Sepiolita
T:O:T:O 2:1:1	CLORITAS	Sudoitas	CLORITAS	Clinocloros
				Proclorita

Desde el punto de vista industrial, la mayor parte de las aplicaciones no requieren especificaciones muy estrictas en cuanto a composición química (composición de las capas tetraédrica y octaédrica). Sin embargo, en el caso de las bentonitas si tiene gran importancia el quimismo del espacio interlaminar y sus propiedades fisicoquímicas<sup>36</sup>.

Son muchas las aplicaciones de las arcillas como catalizadores o soporte de catalizadores en diferentes procesos químicos. Así, son utilizadas en reacciones de desulfuración de gasolina, isomerización de terpenos, polimerización de olefinas, cracking de petróleo, entre otras<sup>37</sup>

2.2.1.3 Propiedades fisicoquímicas de las arcillas. Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades físico-químicas. Dichas propiedades derivan, principalmente, de:

- Su extremadamente pequeño tamaño de partícula (inferior a 2 µm)
- Su morfología laminar (filosilicatos)

<sup>36</sup>CARRIAZO, J.; MOLINA, R. y MORENO, S. Caracterización térmica y espectroscópica de arcillas pilarizadas con soluciones polihidroxocatónicas de Al, Ce, Fe. En: Revista Colombiana de Química. Vol. 37, No. 2 (2008); p. 2190.

<sup>37</sup>ENRIQUEZ, J. A. y SILVA, L., Op. cit., p. 23.

- Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Como consecuencia de estos factores, presentan una elevada área superficial y con alta incidencia de enlaces no saturados. Por ello pueden interactuar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, que les confieren propiedades reológicas especiales. Además la capacidad de intercambio catiónico es la base de multitud de aplicaciones industriales.

- Superficie específica: o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna de las partículas constituyentes, por unidad de masa. Este tipo de minerales exhibe superficies específicas de 30 a 70m<sup>2</sup>/g dependiendo del tamaño de partícula promedio.
- Capacidad de Intercambio Catiónico: la capacidad de intercambio catiónico (CIC) se define como la suma de todos los cationes de cambio que un sólido puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del material a tal pH. Estas cargas negativas pueden ser generadas por al menos tres formas diferentes:
  - Sustituciones isomórficas dentro de la estructura
  - Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas
  - Disociación de grupos hidroxilos accesibles

El primer tipo es conocido como carga permanente y configura alrededor de un 80% de la carga neta de la estructura; además es independiente de las condiciones de pH y de la actividad iónica; corresponden a bordes cristalinos químicamente activos y representan alrededor de un 20% de la carga total de la lámina.

- Capacidad de adsorción: está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: fisisorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad) y quimisorción (cuando existe una interacción de tipo químico entre el adsorbente, en este caso la arcilla, y el líquido o gas adsorbido).
- Hidratación e hinchamiento: la adsorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son las de repulsión electrostática entre láminas, lo



que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras<sup>38</sup>.

**2.2.2 Arcillas Pilarizadas.** Dentro del espacio interlaminar de las arcillas se encuentran cationes como  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  y  $\text{K}^+$ , entre otros, susceptibles de ser intercambiados. Esta propiedad permite modificar la naturaleza de su espacio interlaminar, lo que ha llevado justamente al desarrollo de arcillas químicamente modificadas denominadas arcillas pilarizadas interlaminares, y conocidas también en la literatura como PILCs (Pillared Interlayered Clays).

Gracias a la alta capacidad de hinchamiento e intercambio iónico que exhiben las esmectitas, se pueden introducir, en el espacio interlaminar, policationes voluminosos que tras la calcinación dan lugar a óxidos estables que actúan como pilares, determinando una porosidad fija y permanente de tamaño controlado optimizando significativamente las propiedades texturales y catalíticas del material modificado. Las arcillas pilarizadas con aluminio han sido extensamente estudiadas debido a que poseen mayor área superficial que las modificadas con policationes de otros metales, y una notable termoestabilidad. De esta manera, numerosos investigadores han preparado Al-PILCs y han estudiado sus propiedades catalíticas, de adsorción, de tamiz molecular y su capacidad de intercambio iónico dependiente del pH<sup>39</sup>.

La pilarización, como se esquematiza en la figura 5, consiste en intercambiar los cationes originales que se encuentran en el espacio interlaminar de una arcilla por un polication voluminoso parcialmente hidratado-hidroxilado, que tras calcinación, da lugar a un óxido estable formando pilares que logran aumentar el espacio interlaminar del mineral manteniéndolo estable en estas condiciones incluso a temperaturas superiores a 200°C. Como evidencias de la pilarización las arcillas modificadas no solo presentan un mayor volumen de poro sino también un mayor espaciado interlaminar ( $d$ ) y un aumento en el área superficial debido a la exposición de las regiones internas de la arcilla y de la superficie de los pilares intercalados. De igual forma, presentan una menor capacidad de intercambio catiónico que la arcilla natural debido al desplazamiento de los cationes originales por la introducción de los policationes, así como también una capacidad de hinchamiento baja o nula, dado que los pilares mantienen unidas las láminas de silicato, formando una estructura rígida<sup>40</sup>.

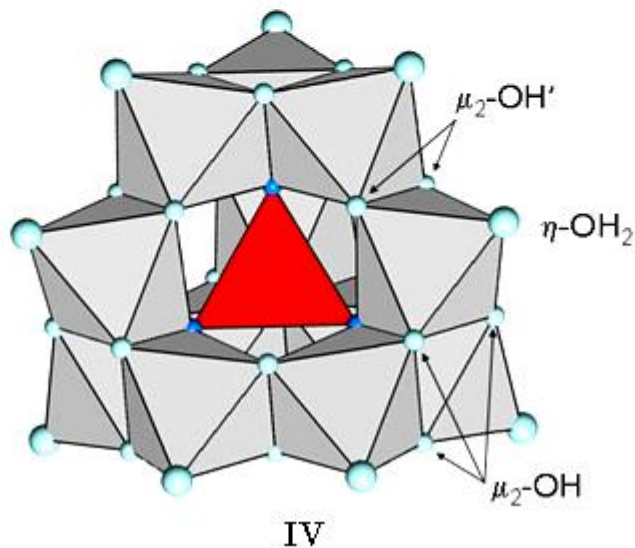
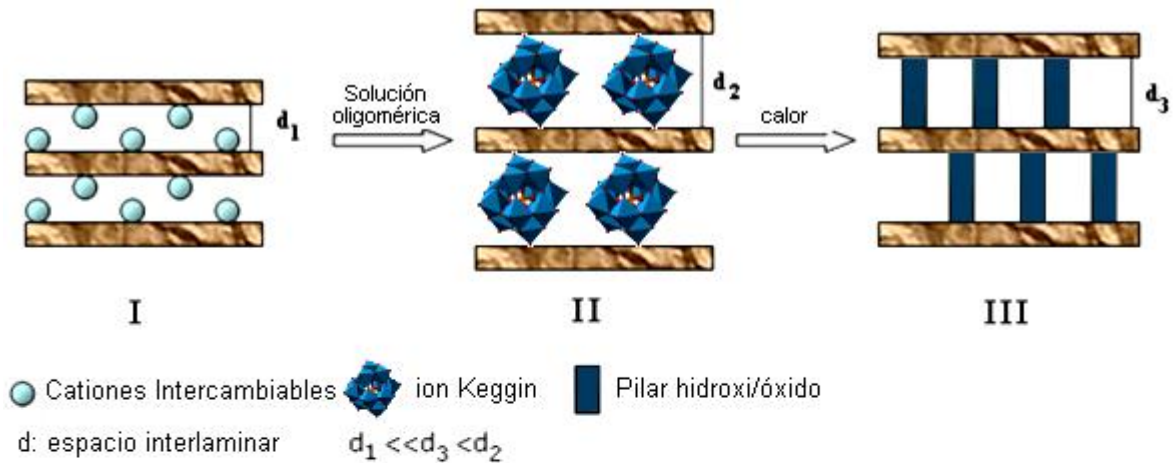
---

<sup>38</sup>DE PABLO, Liberto., Op. cit., p. 60-64.

<sup>39</sup>ARELLANO, S.; GALLARDO, T. y OSORIO, G. Obtención, caracterización y estudio de la estabilidad térmica de arcillas pilarizadas de aluminio. En: Revista de la Sociedad Química de México. Vol. 44 (2000); p. 206.

<sup>40</sup>BAILEY, S. Summary and recommendation of AIPEA nomenclature committee. En: Clays and Clay minerals. Vol. 28 (1980); p. 74.

Figura 5. Representación esquemática de la pilarización de arcillas I. Arcilla natural II. Introducción de los pilares en la región interlaminar de la arcilla III. Fijación de los pilares por tratamiento térmico IV. Ion Keggin ( $\text{Al}_{13}^{7+}$ )



Fuente<sup>41</sup>

Una gran variedad de cationes polinucleares han sido utilizados en la preparación de arcillas pilarizadas. Los parámetros más importantes que afectan la formación y las propiedades de estos policationes son:

- La concentración del ión metálico
- La basicidad o grado de hidrólisis ( $\text{RH}=\text{OH}^-/\text{M}^{n+}$ )
- Temperatura de preparación
- Tiempo y temperatura de envejecimiento
- Precursores empleados

<sup>41</sup>BAILEY, S., Op. cit., p. 75.

En este trabajo la pilarización se llevó a cabo a partir de precursores de aluminio, ya que los pilares de aluminio son capaces de soportar temperaturas superiores a 500°C sin colapsar, generando espaciados basales entre 18 y 22Å y superficies específicas mayores a 200m<sup>2</sup>/g en la estructura laminar; esto se debe a la alta simetría del ion Keggin (Figura 5. IV), con todos los iones Al<sup>3+</sup> a la misma distancia de sus vecinos, que genera una estructura de aproximadamente 8,8Å de eje diagonal.

Principalmente dos tipos de reactivos pilarizantes a base de aluminio han sido utilizados en la pilarización de la arcilla. El primero consiste en una solución conocida como clohidrato de aluminio (Al-clorhydrol®) que es un producto comercial preparado por reacción de AlCl<sub>3</sub> acuoso con Al metálico, mientras que el segundo consiste en una solución hidrolizada de base/AlCl<sub>3</sub> preparado a relaciones molares OH-/Al<sup>3+</sup> entre 1,0 y 2,5.

La forma exacta de todas estas especies no ha sido plenamente establecida. Se sabe que la especie existente en mayor cantidad es el ion Keggin [Al<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub>.12H<sub>2</sub>O]<sup>7+</sup>. En la estructura de este ión un átomo de aluminio ocupa una posición central en un tetraedro con 4 oxígenos (AlO<sub>4</sub>) y los doce átomos restantes ocupan posiciones octaédricas conformadas por grupos OH- y moléculas de H<sub>2</sub>O. El tamaño de este catión es compatible con la distancia de entre 8 a 10Å, usualmente observada para la expansión de las esmectitas pilarizadas.

**2.2.3 Heterogenización.** El desarrollo de materiales con características adecuadas para ser utilizados en la inmovilización de catalizadores operando en fase homogénea es un tema que ha sido estudiado en los últimos años y revisado por diversos autores.

El objetivo más deseado en este ámbito es la heterogenización de catalizadores que son capaces de promover reacciones enantioselectivas en fase homogénea. Sin embargo, todas las reacciones químicas catalizables con compuestos de coordinación, se pueden beneficiar de las principales ventajas de la inmovilización, a saber, la fácil separación y reutilización de los sitios activos del catalizador. Una de las ventajas de los sólidos inorgánicos porosos como soportes para la heterogenización de diversos sistemas catalíticos, es que muestran un alto grado de inercia química hacia una amplia gama de reacciones, que permite su aplicación sin que se presenten interferencias importantes en la reactividad propia de las especies activas inmovilizadas<sup>42</sup>.

Cuando los catalizadores operando en fase homogénea son complejos de metales de transición, como en este caso los ligantes tipo SALEN, se han

---

<sup>42</sup>CAMPANATI, M.; FORNASARI, G. and VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. En: Catalysis Today. Vol. 77 (2003); p. 299–305.

desarrollado varios procedimientos para inmovilizar el catalizador, tales como, unión covalente de los complejos con el soporte (previamente funcionalizado), adsorción física, o encapsulación/atrapamiento<sup>43</sup>. Otras estrategias más creativas han involucrado la adsorción previa del metal o el ligante en el soporte, y la posterior generación *in-situ* del aducto activo en el interior de los poros del material.

**2.2.4 Encapsulación.** El método de encapsulación consiste en insertar y estabilizar una fase activa dentro de un sistema pilarizado, depositando uno o más componentes catalíticamente activos en un soporte de alta área superficial y distribución apropiada de tamaños de poro. El propósito principal en la preparación de este tipo de catalizadores es alcanzar una alta dispersión del componente activo mientras se protege de la sinterización. Estos materiales pertenecen a la familia de los catalizadores soportados, que cuentan en general con una fase activa dispersa sobre un portador, y la reacción catalítica ocurre en la superficie interna (es decir en los poros) del sólido; un buen catalizador soportado combina una dispersión relativamente alta, con un alto grado de estabilidad térmica y química del sitio activo<sup>44</sup>.

El sólido poroso inorgánico sobre el cuál esta soportada la fase activa debe proporcionar las condiciones geométricas-estructurales necesarias para la correcta encapsulación de los complejos metálicos, y orientar de manera que el acceso del sustrato al centro metálico esté regulado. De igual forma se emplea para impedir la pérdida de los complejos al final de la reacción, para protegerlos de la reacción con otros compuestos presentes en el sistema catalítico, o también para impedir que sufran reacciones de oxidación debido a la luz o al oxígeno; por estas razones, los catalizadores soportados constituyen una de las familias de sólidos activos más empleados en la actualidad<sup>45</sup>.

En el caso específico de los compuestos de coordinación, estos suelen estar acompañados de ligantes de origen orgánico que son termolábiles, y en algunos casos también muy reactivos, de tal manera que su interacción con el soporte puede modificar significativamente su desempeño catalítico en la reacción de interés. Por esta razón, en estos casos los métodos convencionales para soportar catalizadores no resultan muy eficientes, y se hace necesario acudir a la encapsulación, que se diferencia en que en este caso se busca el atrapamiento físico del complejo metálico, confinándolo en poros de tamaño bien definido, que permitan la llegada de los sustratos, pero no su pérdida por lixiviación química desde la matriz sólida.

---

<sup>43</sup>KUZ'NIARSKA-BIERNACKA, I. y col. Organo-Laponites as Novel Mesoporous Supports for Manganese(III) salen Catalysts., Op. cit., p 10830.

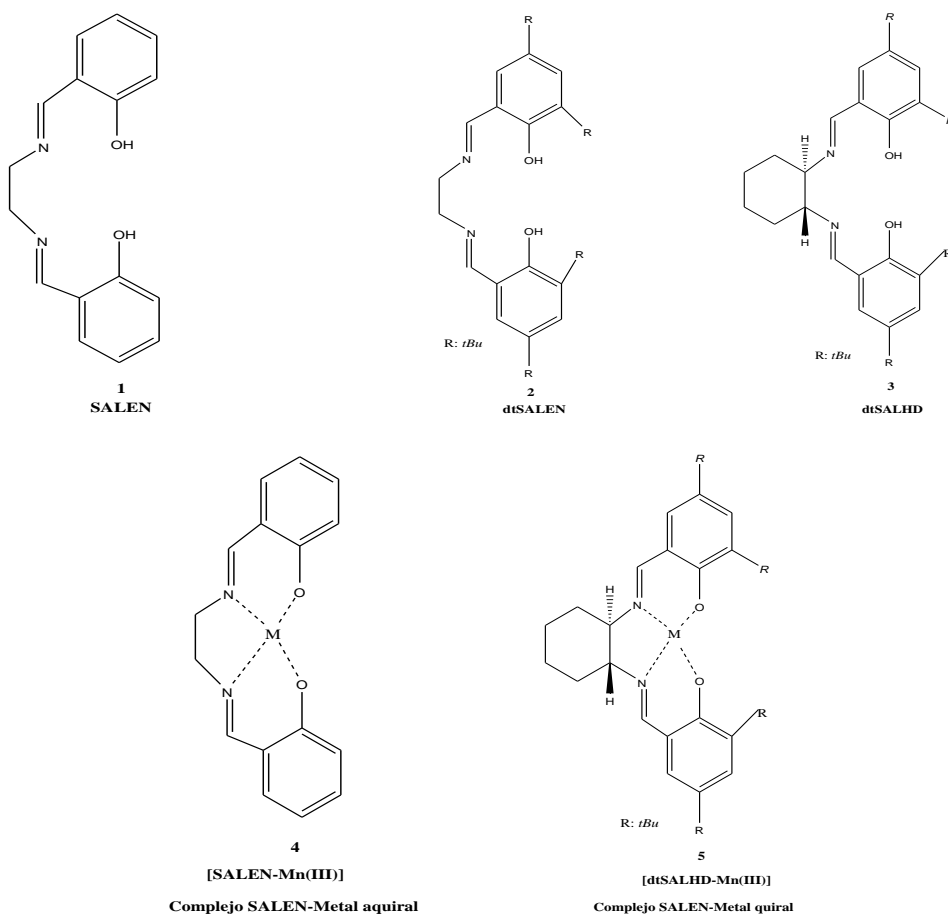
<sup>44</sup>PINNAVAIA, T. J. Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems. New York: Setton, 1986. p. 151.

<sup>45</sup>ZHAO, X. y col. Adsorption properties of mesoporous silicas for organic pollutants in water. En: Mater Today. Vol. 9 (2006); p. 34.

Se han empleado variedad de materiales porosos para encapsular complejos metálicos, y los sistemas más populares han sido las zeolitas, que se pueden obtener en diámetros de poro con distribución muy estrecha, pero más recientemente también con arcillas pilarizadas con las que se generan diámetros característicos de los microporos, pero que a diferencia de las zeolitas al no ser sintéticas, sus métodos de obtención son mucho más sencillos y económicos<sup>46</sup>.

2.2.5 Ligantes tipo Base de Schiff y complejos tipo SALEN-Mn(III). En 1.864, Hugo Schiff describió la condensación entre un aldehído y una amina como una base de Schiff. Desde entonces, los ligantes base de Schiff son considerados “ligantes privilegiados”, ya que se preparan fácilmente y a partir de precursores altamente disponibles.

Figura 6. Estructura Ligantes SALEN y Complejos M-(SALEN)



Fuente: ésta investigación

<sup>46</sup>RAMASWAMY, V. and KRISHNAN, S., Op. cit., p 85.

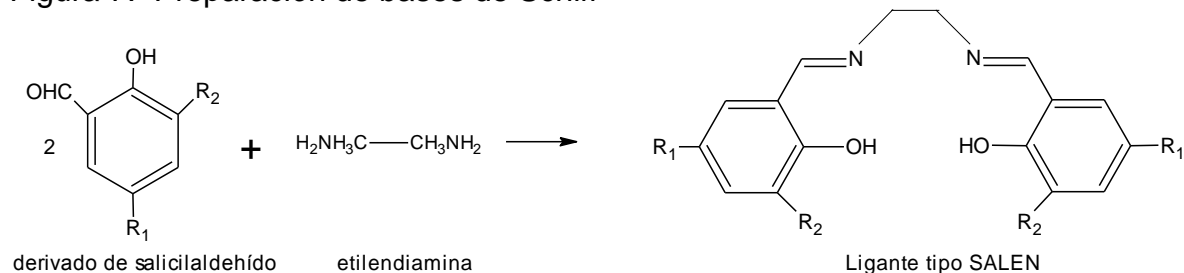
Estos ligantes son capaces de coordinar diversos metales a través del nitrógeno de la imina y otro grupo generalmente unido al aldehído y estabilizarlos en varios estados de oxidación gracias también al efecto quelato, posibilitando el uso de complejos metálicos tipo base de Schiff útiles para una gran variedad de transformaciones catalíticas, donde además esta clase de ligantes es capaz de transmitir información quiral para generar productos no racémicos en el proceso.

Generalmente los complejos metálicos tipo base de Schiff catalíticamente activos son obtenidos *in-situ* y no son bien caracterizados. Sin embargo, escoger el precursor metálico y las condiciones de reacción apropiadas es crucial para el desarrollo de las propiedades catalíticas del complejo.

Cuando dos equivalentes de salicilaldehído son combinados con una diamina se produce un quelato base de Schiff particular, llamado ligante SALEN con cuatro sitios de coordinación y dos sitios axiales abiertos a ligantes auxiliares, muy similares a las porfirinas, pero más fáciles de preparar.

Aunque el término SALEN fue usado originalmente solo para denotar las bases de Schiff tetradentadas derivadas de etilendiamina, en la actualidad el término tipo-SALEN es empleado en la literatura para describir la clase de ligante bis-base de Schiff tetradentado con esfera de coordinación  $[O,N,N,O]$ <sup>47</sup> como se indica en la figura 6. La condensación generalmente de salicilaldehído o derivados de salicilaldehído con 1,2-diaminas da lugar a la formación de esta importante clase de ligantes SALEN (Figura 7).

Figura 7. Preparación de bases de Schiff



Fuente: ésta investigación

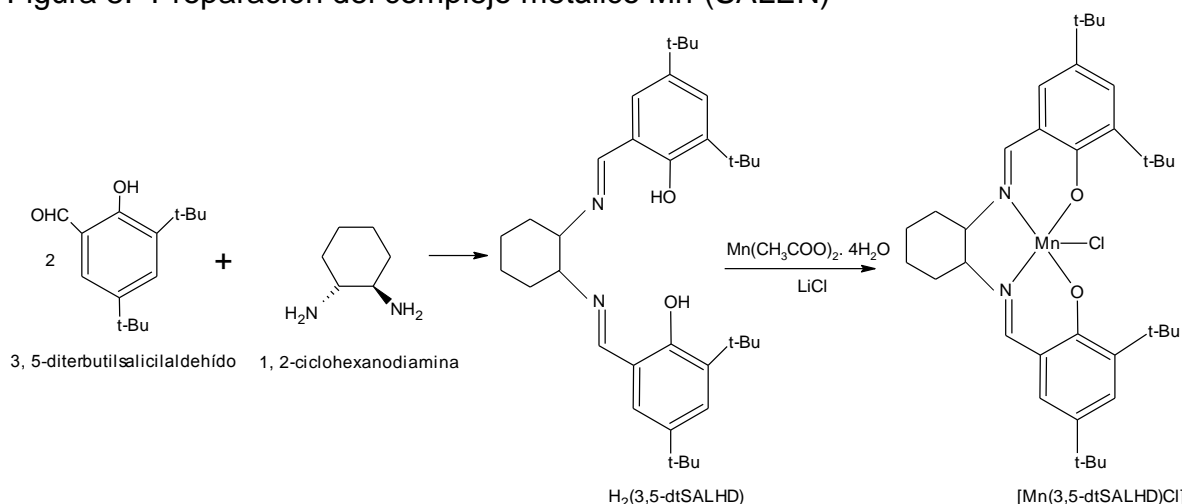
Las bases de Schiff o ligantes SALEN en el caso correspondiente son valiosos para la futura preparación de diversos complejos debido a las fáciles condiciones de reacción y la variedad de aminas y aldehídos quirales usados como precursores<sup>48</sup>.

<sup>47</sup>GIORGIO, P. Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. En: Chemical Society Review. Vol. 33 (2004); p. 410–412.

<sup>48</sup>DALTON, C. y col., Op. cit., p. 78.

Uno de los dos complejos que se desea sintetizar se indica en la figura 8, donde se observa un sustituyente alicíclico en el puente diimina como el *ciclohexilo*, y un sustituyente alquilo como el *t-Butil* en las posiciones orto-para del aldehído aromático.

Figura 8. Preparación del complejo metálico Mn-(SALEN)



Fuente: ésta investigación

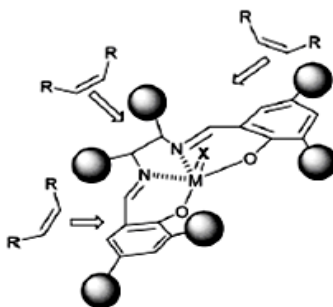
La coordinación del metal con bases de Schiff bi o tridentadas puede producir especies diméricas o un complejo metálico saturado no deseado en el proceso de síntesis. Esto ocurre particularmente con metales de la primera serie de transición, los cuáles tienen la tendencia a coordinar ligantes en geometría octaédrica; sin embargo el ligante empleado en este caso es tetradentado impidiendo la formación del complejo saturado octaédrico sea que la acomplejación se realice *in-situ* o de manera independiente. Aún así la presencia de aductos polinucleares, es decir con más de un átomo del metal involucrado en los mismos, puede favorecer la formación del complejo saturado, por la presencia de clúster, es por ello que la formación *in-situ* del complejo dentro de la matriz inorgánica, en este caso la arcilla pilarizada, presenta la gran ventaja de restringir la formación de este tipo de aductos por impedimento estérico dentro de los poros del material.

Cuando se usan bases de Schiff quirales en el proceso catalítico, la formación de un complejo saturado inactivo va en detrimento de su actividad catalítica; la formación de complejos estables o saturados es entonces un factor relacionado con la pérdida de eficiencia en el proceso catalítico. La introducción de sustituyentes voluminosos cerca del sitio de coordinación puede eliminar este problema y mejorar el desempeño catalítico de los complejos metálicos tipo base de Schiff, previniendo así la formación de los complejos octaédricos estables y catalíticamente inertes que usualmente se generan entre los metales de la primera serie de transición y los complejos tipo base de Schiff, principalmente cuando operan en fase homogénea.

La introducción de grupos voluminosos, como los grupos *t-Butilo* en el complejo de interés (Figura 9) conlleva a una mayor estabilidad del complejo por desplazamiento del equilibrio hacia su formación y disminución de la proporción del metal y base de Schiff libres en el sistema.

Por lo tanto, esta clase de grupos en las posiciones orto-para del aldehído aromático, no bloquean la aproximación, pero si regulan la orientación de los sustratos, determinando un alta preferencia diastereoefacial como se observa en el siguiente esquema.

Figura 9. Posibles acercamientos del sustrato al complejo M-(SALEN)



Fuente<sup>49</sup>

Cálculos teóricos han demostrado que ligantes electrodonores axiales, cambian la conformación del catalizador, llevando el metal a estar más cerca del sustrato en procesos estereoselectivos cinéticamente controlados, incrementando la enantioselectividad<sup>50</sup>. En este contexto las bases de Schiff son ampliamente usadas, porque en estas se pueden controlar las propiedades de coordinación del metal.

Como resultado de la baja solubilidad de estos complejos se pueden presentar dificultades en el aislamiento y caracterización de los mismos. Vale la pena anotar que los complejos base de Schiff se pueden también combinar entre si y algunas veces el átomo de oxígeno de una base de Schiff puede llegar a ser el sexto ligante donador. Por lo tanto, la introducción de un grupo *t-Butil* en una posición orto o para en el aldehído aromático, hace al complejo soluble incluso en hidrocarburos<sup>51</sup>, facilitando así el aislamiento y caracterización del mismo.

En 1983 Siddall y col.<sup>52</sup> describieron la primera aplicación de complejos SALEN-Cromo quirales en catálisis y en 1990 los complejos quirales SALEN-Manganeso

<sup>49</sup> GIORGIO, P., Op. cit., p. 411.

<sup>50</sup> CAMPBELL, K. y col. Dual-Mode EPR Study of Mn(III) Salen and the Mn(III) Salen Catalyzed Epoxidation of cis- $\beta$ -Methylstyrene. En: Journal American Chemical Society. Vol. 24 (2001); p. 5712.

<sup>51</sup> BRYLIAKOV, K.; BABUSHKIN, D. and TALSI, E., Op. Cit., p. 23.

<sup>52</sup> SIDDALL, T. y col., Op. cit., p. 1185



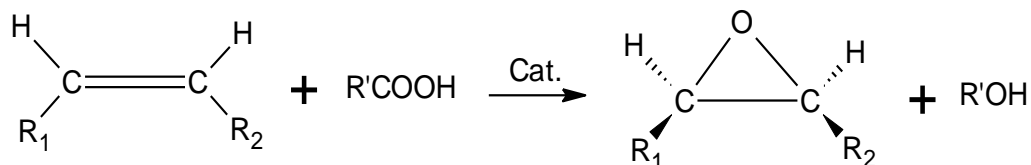
fueron descritos por Irie<sup>53</sup> y Jacobsen<sup>54,55</sup>, la síntesis cuidadosa y las investigaciones mecanísticas de esta clase de complejos metálicos han motivado a continuar con el estudio de los mismos.

Los complejos quirales SALEN-Mn(III) son catalizadores bastante eficientes en la epoxidación asimétrica de olefinas *cis*. La oxidación tiene lugar principalmente con lodosilbenceno (PhIO) y derivados, aunque se han usado también otros agentes oxidantes tales como NaClO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaIO<sub>4</sub> y perácidos, obteniendo buenos resultados<sup>56</sup>.

2.2.6 Epóxidos. Un epóxido es un éter cíclico de tres miembros. Son intermediarios valiosos en síntesis orgánica y se utilizan para convertir los alquenos en otros grupos funcionales.

La epoxidación de olefinas fue descubierta por un químico Ruso, N. Prileschajew, en 1909 usando peroxiácidos RCO<sub>3</sub>H, y esta reacción ha sido usada por un largo tiempo. Sin embargo, los peroxiácidos son a menudo peligrosos (explosivos), y por lo tanto deben ser evitados. Los catalizadores a base de metales de transición son ahora usados junto con hidroperóxidos ROOH (más a menudo R= *t*-Bu, en TBHP) en donde el primer ejemplo fue descubierto por Hawkins en 1950 con [V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] como catalizadores. Los catalizadores más usados son complejos d<sub>0</sub> con un ácido de Lewis oxofílico capaz de donar un átomo de oxígeno al hidroperóxido.

Figura 10. Epoxidación de olefinas



Fuente: ésta investigación

La analogía mecanística entre la reacción con un peroxiácido y usando un catalizador de metal de transición y un hidroperóxido ha sido señalado por Sharpless como se observa en la figura 11. El peroxiácido reacciona con el alqueno mediante una reacción electrofílica concertada en la que los enlaces se forman y se rompen al mismo tiempo. La reacción entre la olefina y el peroxiácido tiene lugar mediante un único paso mecanístico y los productos son el epóxido y el ácido carboxílico<sup>57</sup>.

<sup>53</sup>IRIE, R. y col., Op. cit., p. 7345.

<sup>54</sup>JACOBSEN, E.; ZHANG, W. and MUCI, A., Op. Cit., p. 7063.

<sup>55</sup>JACOBSEN, E.; ZHANG, W. and GILLER, M., Op. Cit., p. 6703.

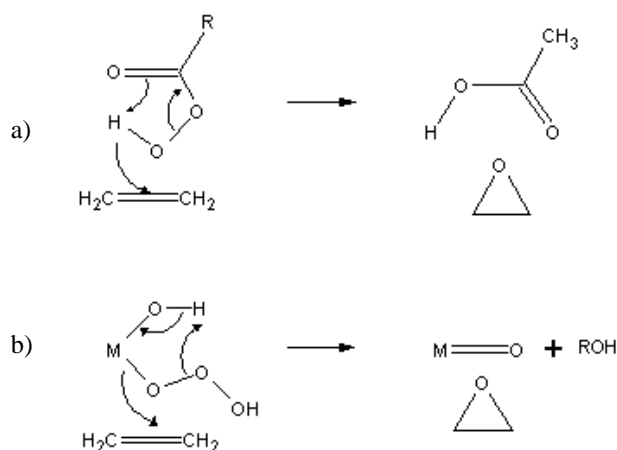
<sup>56</sup>GIORGIO, P., Op. cit., p. 418.

<sup>57</sup>CRABTREE, R. The organometallic chemistry of the transition metals. Estados Unidos: Wiley, 2008. p. 246.

El ácido peroxibenzoico y el ácido m-cloroperoxibenzoico son dos de los reactivos más empleados en reacciones de epoxidación<sup>58</sup>.

Por otro lado se ha observado que los hidroperóxidos convierten las olefinas en epóxidos en presencia de iones de metales de transición como: Mo(IV), W(IV), V(V), Ti(IV), Mn(III), Fe(III) y Re(VII), así como Ag para el óxido de etileno<sup>59</sup>.

Figura 11. Mecanismo de reacción de epoxidación por medio de a) peroxiácidos y b) oxidación por hidroperóxidos a base de metales de transición



Fuente<sup>60</sup>

Sharpless ha indicado que la olefina no coordina al metal. Este mecanismo involucra especies MOOR formadas por reacción del hidroperóxido con especies metal-alcoxi MOR. La estereoquímica del alqueno se conserva pues la reacción es estereoespecífica.

En algunos casos la estereoselectividad es amplia lo cuál ha sido atribuido a un mecanismo de radicales (unión homolítica del enlace O-O del ligante peroxo).

En el caso general, una olefina es más reactiva y es más rica en electrones lo cuál da una buena selectividad. Con alcoholes alílicos, la proximidad del enlace del grupo OH al metal oxofílico provee efecto *syn* favoreciendo la epoxidación del doble enlace del alcohol alílico vs algún otro doble enlace. En el caso de un alcohol alílico cíclico, el efecto de estereodirección específicamente da al derivado conteniendo grupos *cis* OH y O<sup>61</sup>.

<sup>58</sup>CAREY, F. A. Química Orgánica. 6 ed. México: Mc. Graw Hill, 2000. p. 264-266, 276, 686-687

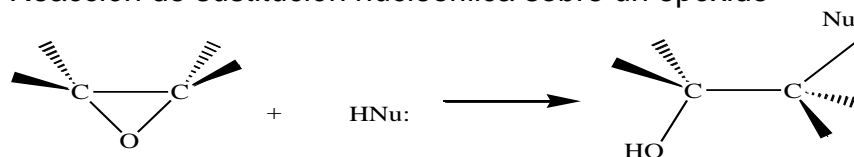
<sup>59</sup>SEPULVEDA, J.; TEIXEIRA, S. and SCHUCHADT, U. Alúmina-Catalyzed Epoxidation of Unsaturated Fatty Esters With Hydrogen Peroxide. En: Applied Catalysis. Vol. 318 (2007); p. 215.

<sup>60</sup>CRABTREE, R., Op. cit., p. 247

<sup>61</sup>Ibid., p. 247

2.2.6.1 Reacciones de los epóxidos. Debido a la tensión asociada al anillo de tres miembros, los epóxidos sufren fácilmente una variedad de reacciones que abren el anillo.

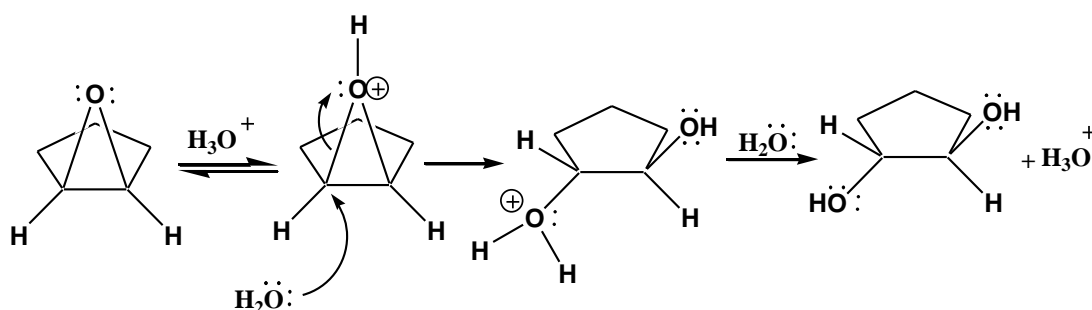
Figura 12. Reacción de sustitución nucleofílica sobre un epóxido



Fuente: ésta investigación

- *Apertura de los epóxidos mediante catálisis ácida:* Los epóxidos reaccionan con agua en medio ácido para formar glicoles con estereoquímica anti. El mecanismo del proceso supone la protonación del oxígeno del anillo epóxido seguido de un ataque nucleofílico de la molécula de agua.

Figura 13. Reacción de apertura del 1,2-epoxiaciclopentano en medio ácido



Fuente: ésta investigación

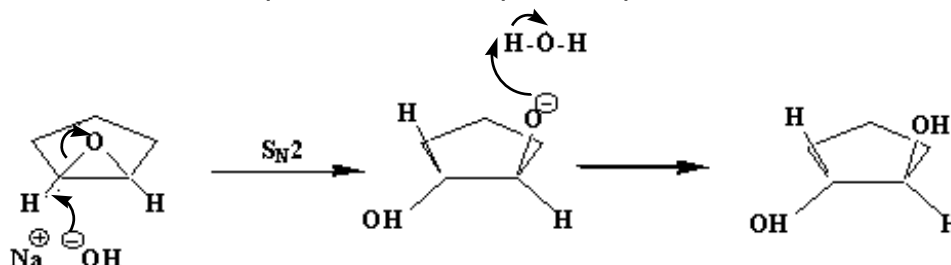
Si esta reacción se lleva a cabo en un alcohol, el nucleófilo que provoca la apertura del epóxido protonado es el propio alcohol y el producto de la reacción contienen una función éter. Este tipo de reacciones se efectúan por medio del siguiente mecanismo:

- I. transferencia de un protón del catalizador al oxígeno del epóxido.
- II. ataque anti de un nucleófilo sobre el carbono más sustituido del epóxido para abrir el anillo.
- III. transferencia de un protón al solvente para completar la formación del producto.
- IV. reacción estereoselectiva, el anillo se abre con inversión de configuración.

-*Apertura de epóxidos en medio básico:* La gran mayoría de los éteres no participan en reacciones de sustitución o eliminación nucleofílica porque el ión

alcóxido es un mal grupo saliente. Sin embargo, los epóxidos si participan en reacciones  $S_N2$ . Los epóxidos tienen una tensión de anillo de unas 25 Kcal/mol que se libera al abrir el anillo y esta tensión es más que suficiente para compensar la formación del alcóxido, que es un mal grupo saliente.

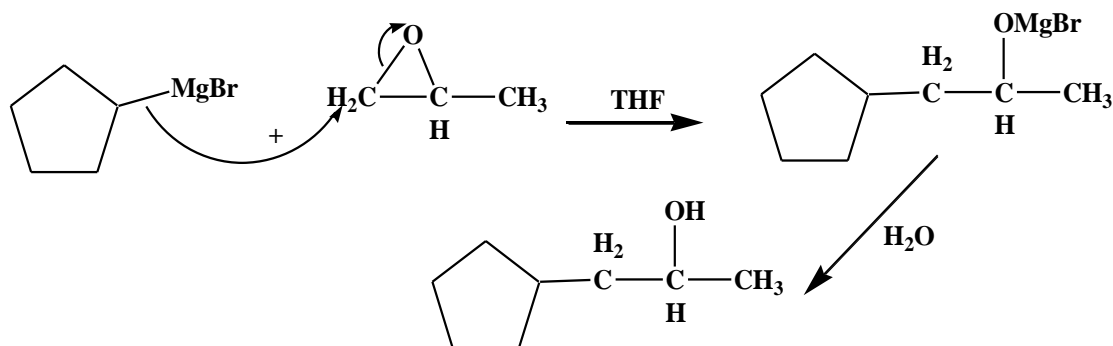
Figura 14. Reacción de apertura del 1,2-epoxiciclopentano en medio básico



Fuente: ésta investigación

- *Apertura de los epóxidos con reactivos organometálicos*: Determinados reactivos organometálicos atacan a los epóxidos dando lugar, después de la hidrólisis de la mezcla de reacción, a alcoholes. Como la reacción sigue un mecanismo  $S_N2$  la apertura del anillo es regioselectiva<sup>62</sup>.

Figura 15. Reacción del metiloxirano con reactivos de Grignard

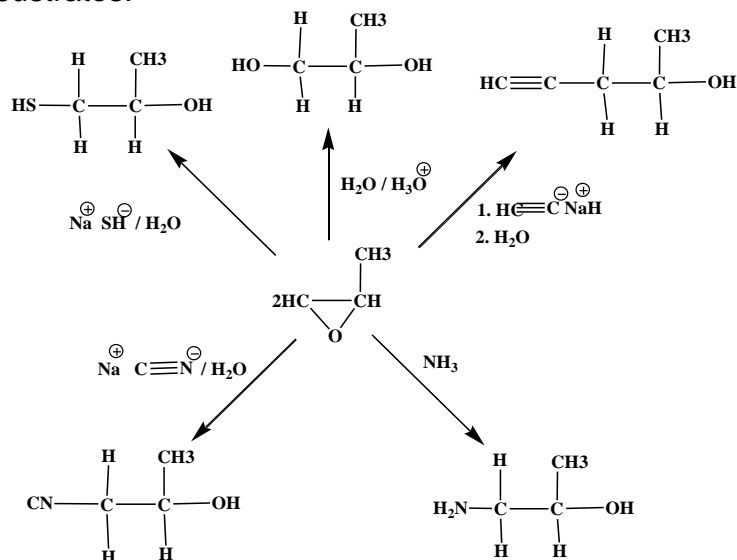


Fuente: ésta investigación

Algunos de los productos que se pueden obtener por la apertura de un epóxido se indican en la figura 16.

<sup>62</sup>MANDELLI, D. y col. Alúmina-catalyzed alkene epoxidation whit hydrogen peroxide. En: Applied catalysis. Vol. 219 (2001); p. 209-213.

Figura 16. Posibles productos que se pueden obtener por reacción de un epóxido con diferentes sustratos.



Fuente<sup>63</sup>

2.2.6.2 Epoxidación de alquenos usando complejos tipo SALEN-Mn(III). En la Figura 17, se indica de manera general el mecanismo de epoxidación usando lodosilbenceno como agente oxidante y SALEN-Mn(III) como catalizador; en este mecanismo se observa la formación de una especie activa oxo-manganeso responsable de la donación de oxígeno hacia el alqueno para formar el epóxido. Sin embargo, también se observa la presencia de un dímero inactivo que puede estar en equilibrio con esta especie activa y que se considera disminuye la actividad catalítica del complejo, razón por la cuál es preferible generar las condiciones necesarias para que este no se forme<sup>64</sup>. En este punto, la inmovilización efectiva del complejo sobre un soporte poroso, lleva también a que la formación de este tipo de dímeros que inactivan el catalizador en fase homogénea, se vea seriamente restringida, incrementando significativamente la vida útil del catalizador.

La epoxidación usualmente se lleva a cabo en presencia de una pequeña cantidad del complejo SALEN-manganeso (0,5-5 mmol)<sup>65</sup>, usando 1 o 2 equivalentes del oxidante terminal a temperatura ambiente, 0°C o a -20°C en varios solventes. Usualmente se emplea acetonitrilo, diclorometano y dicloroetano como solventes pero se ha recomendado el uso de fluorobenceno cuando se emplea oxígeno molecular como oxidante. Iodosilbenceno y sus derivados, hipoclorito de sodio,

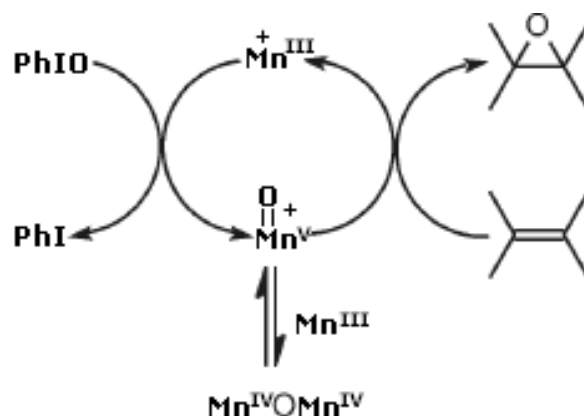
<sup>63</sup>CAREY, F. A., Op. cit., p. 687.

<sup>64</sup>BRYLIAKOV, K.; BABUSHKIN, D. and TALSI, E., Op. cit., p. 25.

<sup>65</sup>CHELLAMANI, A.; KULANTHAIPANDI, P. and RAJAGOPAL, S. Oxidation of Aryl Methyl Sulfoxides by Oxo(salen)manganese(V) Complexes and the Reactivity-Selectivity Principle. En: Journal Organic Chemical. Vol. 64 (1999); p. 2235.

peróxido de hidrógeno y oxígeno molecular en combinación con algunos aldehídos se emplean como oxidantes terminales.

Figura 17. Ciclo catalítico del complejo SALEN-Mn(III) en la epoxidación de eteno con Iodosilbenceno (PhIO) como agente oxidante



Fuente<sup>66</sup>

El Iodosilbenceno y el hipoclorito de sodio oxidan los complejos SALEN-Mn directamente a las correspondientes especies oxo manganeso. Cuando se emplea peróxido de hidrógeno o la combinación de oxígeno molecular con algunos aldehídos es indispensable la adición de un ligante donador<sup>67</sup>.

Como se ha mencionado anteriormente, el intermediario clave es la especie SALEN-Mn(O), elucidado por métodos espectroscópicos y cálculos teóricos los cuáles han subrayado también el mecanismo paso a paso de epoxidación, el cuál en alguna medida, lleva a la formación de una cantidad variable del epóxido *trans* cuando el radical intermediario es estabilizado por sustituyentes polares en el alqueno. La admisibilidad de co-ligantes en la mezcla de reacción, particularmente N-óxidos de piridina, es de importancia práctica. El ligante tiene múltiples roles. Como se discutió antes, los ligantes forzan al oxomanganeso a desplazarse más cerca a la olefina entrante. Aún más importante, el intermediario SALEN-Mn(O) está en equilibrio en diferentes formas, mientras el ligante oxo puede coordinar otro SALEN-Mn. Respecto a la reacción de epoxidación, el dímero es considerado inactivo. Los ligantes axiales contribuyen también a estabilizar la forma monomérica del complejo<sup>68</sup>.

La fácil desactivación del catalizador y oxidación irreversible del ligante en fase homogénea, han promovido recientes esfuerzos por estabilizar la forma activa del

<sup>66</sup> KATSUKI, T. Catalytic asymmetric oxidations using optically active (salen)-manganese (III) complexes as catalysts. En: Coordination Chemistry Reviews. Vol. 140 (1995); p. 202.

<sup>67</sup> Ibid., p. 202.

<sup>68</sup> BRYLIAKOV, K.; BABUSHKIN, D. and TALSI, E., Op. cit., p. 27.

catalizador. Este concepto se materializa aislando el catalizador SALEN-Mn mediante el uso de polímeros entrecruzados como soportes, y la inmovilización sobre polisiloxano, zeolitas, arcillas pilarizadas o arquitecturas supramoleculares multimetálicas<sup>69</sup>.

Gbery y col.<sup>70</sup> presentaron un nuevo método para la encapsulación de complejos metálicos como el que se desea sintetizar en este trabajo, en un aluminosilicato tipo MCM-22, y lo evaluaron catalíticamente en la oxidación de  $\alpha$ -metilestireno usando hipoclorito de sodio como agente oxidante. Se observó la eficiencia del catalizador en comparación a la fase homogénea y se registraron valores del 90% de selectividad y un rendimiento del 91,3% frente a 51% cuando el catalizador esta en fase homogénea.

Respecto al sustrato, en la literatura se ha empleado repetidamente el ciclohexeno, ya que las olefinas *cis* son generalmente mejores sustratos que las olefinas *trans*. Una selección enantiofacial de las olefinas *cis* es preferencialmente controlada por la quiralidad a los carbonos C1" y C2" del fragmento aldehído en el catalizador SALEN y la de las olefinas *trans* por la quiralidad a C8 y C8'. De acuerdo a esto, el catalizador de la figura 8 tiene sustituyentes aquirales en los carbonos C8 y C8', y por lo tanto no se espera que sea muy efectivo en la epoxidación de olefinas-*trans*<sup>71,72</sup>.

Los complejos SALEN alcanzan su mejor desempeño catalítico en la epoxidación de olefinas *cis* conjugadas con grupos arilo, acetilénicos u olefínicos. Toda esta clase de olefinas evidencian altos porcentajes de enantioselectividad en la epoxidación para el catalizador de la figura 8. Sin embargo, las olefinas *cis* solo con sustituyentes alquilo exhiben una disminución considerable en la enantioselectividad<sup>73</sup>.

Así, se puede deducir que los sustituyentes voluminosos influyen de manera positiva sobre el desempeño del complejo final; en cuanto al sustrato es conveniente emplear olefinas *cis* preferiblemente sustituidas y en cuanto al agente oxidante, emplear Iodosilbenceno o hipoclorito de sodio en lugar de peróxido de hidrógeno resulta conveniente, ya que con este último es necesario agregar un ligante donador adicional al sistema, como óxido de fosfina. Claro esta, que éste último es más deseable por ser más amigable con el medio ambiente, ya que solo genera agua como subproducto, y desde el punto de vista económico, porque es ampliamente disponible.

---

<sup>69</sup>GIORGIO, P., Op. cit., p. 420.

<sup>70</sup>GBERY, G.; ZSIGMOND, A. and BALKUS, K., Op. cit., p 78.

<sup>71</sup>DALTON, C. y col., Op. cit., p 79.

<sup>72</sup>ROMERO, M. y col. Epoxidation of cyclohexene over basic mixed oxides derived from hydrotalcite materials: Activating agent, solvent and catalyst reutilization. En: Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 111 (2008); p. 247.

<sup>73</sup>KATSUKI, T., Op. cit., p 195-204.

2.2.7 Caracterización Fisicoquímica de Arcillas. En la modificación estructural de arcillas, las características fisicoquímicas del material de partida permiten pronosticar el éxito de las modificaciones buscadas, y contemplan entre otros, análisis químico elemental, capacidad de intercambio catiónico (CIC), difracción de rayos X en polvo (DRX-polvo) y determinación de la superficie específica BET por adsorción de nitrógeno. Por su parte, las arcillas pilarizadas deben sus propiedades fundamentalmente al grado de expansión que experimenten ante la intercalación, la eficiencia de inserción del sistema metálico, el grado de compensación de la carga interlaminar alcanzado y el incremento en la superficie específica por generación de canales microporosos accesibles.

De esta forma la caracterización de tales materiales es posible combinando diversas técnicas que persiguen objetivos precisos, así: el análisis químico elemental permite conocer la cantidad del metal activo que se fija en las estructuras, la CIC residual (después de la modificación) estima la proporción de este que ingresa en los materiales como consecuencia del intercambio catiónico, el análisis térmico evalúa las características de deshidratación y deshidroxilación de los aluminosilicatos, el análisis textural establece la generación de área superficial específica discriminando el tipo de porosidad asociada al respectivo incremento, y la DRX-polvo, que determina el cambio en el espaciado basal de los materiales así como el posible cambio en la cristalinidad del sólido, evaluando cualitativamente la intensidad y agudeza de los picos<sup>74</sup>.

➤ Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC): Las esmectitas son capaces de cambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en soluciones acuosas envolventes. Esto significa que pueden captar ciertos cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , etc) y retenerlos en un estado intercambiable, es decir que esos iones pueden intercambiarse por otros cationes si los minerales arcillosos son tratados con una solución acuosa de dichos iones.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH, de esta manera se considera como una estimación de la capacidad de las arcillas para absorber cationes de soluciones acuosas con el mismo pH, fuerza iónica y constante dieléctrica. La CIC es una medida indirecta del total de cargas negativas del aluminosilicato, que pueden ser generadas por sustituciones isomórficas dentro de la estructura, enlaces insaturados en los bordes y superficies externas, o por disociación de los grupos hidroxilo accesibles<sup>75</sup>.

---

<sup>74</sup>GALEANO, L. A. Caracterización y modificación de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación en la oxidación catalítica de fenol. Bogotá-Colombia, 2003, p. 83. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química.

<sup>75</sup>HERNÁNDEZ, Yesid. Modificación de una bentonita colombiana con Al-Fe a partir de suspensiones concentradas de arcilla. San Juan de Pasto, 2003, p. 30. Trabajo de Grado. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química.



➤ **Análisis Químico Elemental por Absorción Atómica (EAA):** La absorción de la luz por medio de átomos brinda una herramienta analítica poderosa para los análisis cuantitativos y cualitativos. La espectroscopia de absorción atómica se basa en el principio de que los átomos libres en estado fundamental pueden absorber la luz a una cierta longitud de onda. La absorción es específica, por lo que cada elemento absorbe a longitudes de onda características, es una técnica analítica aplicable al análisis de trazas de elementos metálicos en minerales, muestras biológicas, metalúrgicas, farmacéuticas, aguas, alimentos y de medio ambiente<sup>76</sup>.

➤ **Difracción de Rayos X (DRX):** La difracción de rayos X es útil para determinar la estructura cristalográfica de los materiales. Los rayos X son generados cuando un rayo electrónico acelerado y focalizado en un campo de alta tensión, bombardea un objetivo estacionario o rotacional. Cuando los electrones entran en colisión con los átomos del objetivo, estos últimos difractan las ondas si los átomos están arreglados de una manera periódica, como en el caso de un cristal. Las ondas difractadas constituyen un patrón de interferencia con máximos (picos) característicos para cada fase cristalina, que se conoce como difractograma<sup>77</sup>.

Con este análisis se puede comparar el patrón de difracción obtenido para la muestra de partida con los patrones de fases conocidas, con fines de identificación cualitativa, pero también se puede hacer un seguimiento a los cambios que experimenta el espaciado basal como consecuencia del proceso de intercalación/pilarización. En la medida que la modificación se lleva a cabo, la expansión de la estructura ocasiona un corrimiento de la señal  $d_{001}$ , que corresponde al espaciado basal de los materiales hacia ángulos de reflexión inferiores.

En el caso de materiales laminares, los difractogramas de rayos-X permiten determinar la distancia interlamina ( $d_{001}$ ) y su variación debido al quimismo de la región interlamina. Así como permiten también observar el grado de distribución de los pilares mediante la intensidad y agudeza del pico correspondiente al plano ( $d_{001}$ )<sup>78</sup>.

➤ **Determinación de la Superficie Específica (BET):** El estudio de la fisisorción de nitrógeno sobre la superficie de un sólido, isotermas de adsorción y desorción, permite determinar la estructura de un sólido, evaluar su superficie específica, precisar la morfología de las partículas y de los poros que existen, así como medir el volumen poroso y la distribución del tamaño de estos. Stephen Brunauer, Paul

---

<sup>76</sup>SKOOG, D. y LEARY, J. *Análisis Instrumental*. 4 ed. México: Mc Graw Hill, 1994. p. 219.

<sup>77</sup>DELGADO, J. C. *Síntesis y Caracterización de Perovskitas  $\text{Loti1-Xmox3}$  (M=Fe, Cu, Mn) y Evaluación de sus propiedades catalíticas en las reacciones de Oxidación de Metil Naranja y Fenol en Medio acuoso diluido*. San Juan de Pasto, 2007, 150 p. Trabajo de Grado (Químico). Universidad de Nariño. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química.

<sup>78</sup>CORMA, A. *From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis*. En: *Chemical Review*. Vol. 97 (1997); p. 2395.

Hugh Emmett y Edward Teller, desarrollaron un método, conocido como BET, que permite a partir de la adsorción física de gases, calcular la superficie específica de un sólido. La superficie específica se refiere a la extensión de la superficie interna y externa accesible a un adsorbente y se reporta respecto por 1g de sólido ( $\text{m}^2/\text{g}$ ). La medida de la cantidad de nitrógeno adsorbido a una temperatura próxima al punto de ebullición del nitrógeno se relaciona con la superficie del material. La medida se realiza a partir de la isoterma de adsorción que se obtiene registrando el volumen de gas adsorbido mientras se varía su presión relativa ( $P/P_0$ )<sup>79</sup>.

---

<sup>79</sup> LOMBARDI, B. y *col.* Aproximación al valor de superficie específica por un método manual y simple. En: Jornadas SAM - CONAMET – AAS (2001); p. 253.

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1 MATERIAL DE PARTIDA

Para el desarrollo de este trabajo se empleó como material de partida una bentonita cálcica perteneciente a la familia de las esmectitas, proveniente del Valle del Cauca – Colombia (BVC), cuya composición química expresada en su forma de óxidos en base seca ha sido establecida con anterioridad<sup>80</sup>: 60,5% SiO<sub>2</sub>, 24,7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10,2% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,05% MnO, 3,07% MgO, 0,64% CaO, 0,20% Na<sub>2</sub>O, 0,58% K<sub>2</sub>O; y su Capacidad de Intercambio Catiónico fue 89 mequiv./100g.

Se seleccionó este material considerando su alta disponibilidad y bajo costo en el ámbito local, pero a la vez por exhibir un contenido aceptable de fases expandibles para la preparación de arcillas pilarizadas y/o modificadas. Los procesos de purificación, para eliminar otras fases minerales que pueden estar presentes en la arcilla como impurezas, y la respectiva homoionización para generar la forma sódica de la bentonita se llevaron a cabo por metodología estandarizada en el grupo GIMFC.

#### 3.2 SÍNTESIS DE LOS LIGANTES TIPO SALEN Y LOS RESPECTIVOS COMPLEJOS Mn-(III)

La preparación de los complejos se llevó a cabo siguiendo una metodología convencional reportada en la literatura<sup>81</sup>. Esta contempla en primer lugar la obtención de los ligantes tipo base de Schiff para su posterior acomplejación con el metal.

3.2.1 Síntesis de los ligantes tipo base de Schiff. Se sintetizaron dos ligantes tipo base de Schiff a partir de la diamina y el aldehído correspondientes (etilendiamina o 1,2-ciclohexanodiamina y 3,5-diterbutilsalicilaldehído) en una relación molar de 1:2.

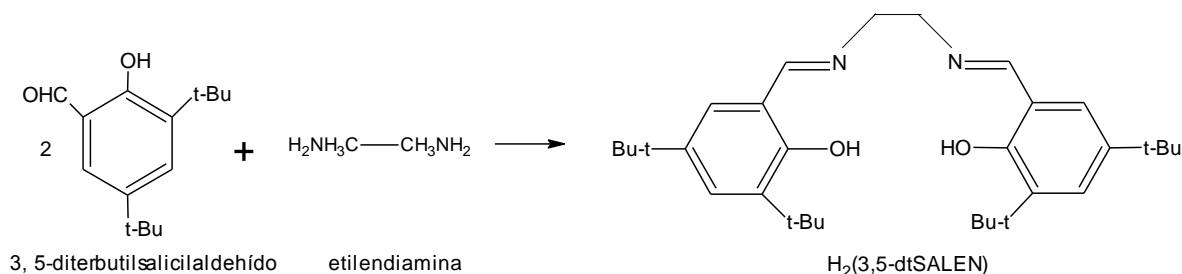
3.2.1.1 Síntesis de *N,N'*-bis(3,5-diterbutilsalicilideno)-etilendiimina abreviado como *H*<sub>2</sub>(3,5-dtSALEN). La preparación se llevó a cabo manteniendo en reflujo una solución etanólica saturada de etilendiamina y 3,5-diterbutilsalicilaldehído en una relación molar de 1:2, como se indica en la figura 18, reaccionando 4,20 mmol de la diamina en 22 mL de etanol con una solución de 8,50 mmol del salicilaldehído disuelto previamente en 10 mL de etanol, la mezcla resultante se calentó bajo reflujo por una hora. Posteriormente se suspendió el calentamiento y la mezcla obtenida se mantuvo en refrigeración por una noche, el sólido precipitado correspondiente al ligante *H*<sub>2</sub>(3,5-dtSALEN) se recuperó por filtración al vacío, se

<sup>80</sup>GALEANO, Luis Alejandro; GIL, Andoni and VICENTE, Miguel Angel. Preparation of Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe-Cu)-pillared clays: Effect of the atomic active metal ratio on the physicochemical properties and the catalytic wet peroxide oxidation of the azo dye orange III. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2010, submitted.

<sup>81</sup>CARDOSO, B. y col., Op. cit., p. 297.

lavó aproximadamente con 5mL de etanol, y se recrystalizó dos veces en acetonitrilo.

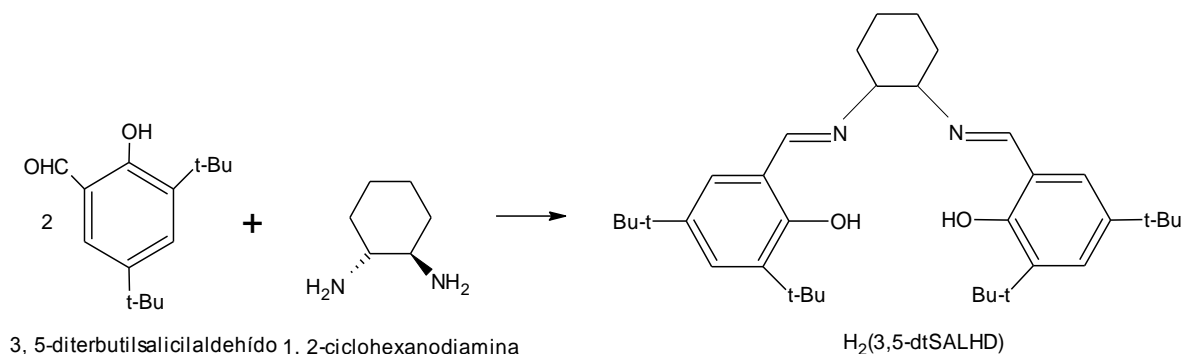
Figura 18. Síntesis del ligante *N,N'*-bis(3,5-diterbutilsalicilideno)-etilendiimina abreviado como  $H_2(3,5\text{-dtSALEN})$



Fuente: ésta investigación

3.2.1.2 Síntesis de *N,N'*-bis(3,5-diterbutilsalicilideno)-1,2-ciclohexanodiimina, abreviado como  $H_2(3,5\text{-dtSALHD})$ . Para la preparación de este ligante se siguió el mismo procedimiento y las condiciones que se mencionan en el numeral 3.2.1.1 pero en este caso se hizo reaccionar el 3,5-diterbutilsalicilaldehído con 1,2-ciclohexanodiamina como se indica en la Figura 19.

Figura 19. Síntesis del ligante *N,N'*-bis(3,5-diterbutilsalicilideno)-1,2-ciclohexanodiimina abreviado como  $H_2(3,5\text{-dtSALHD})$



Fuente: ésta investigación

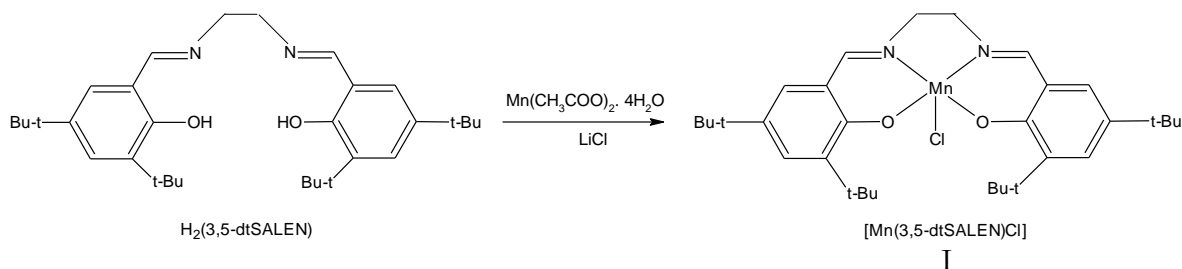
### 3.2.2 Síntesis de los complejos tipo SALEN-Mn(III)

3.2.2.1 Síntesis del Complejo cloruro de [*N,N'*-bis-(3,5-diterbutilsalicilideno)-etilendiimino] manganeso (III) abreviado como [ $Mn(3,5\text{-dtSALEN})Cl$ ]. La obtención del complejo se llevó a cabo por tratamiento del ligante tipo SALEN (previamente sintetizado) con acetato de manganeso tetrahidratado y un exceso de cloruro de litio para garantizar el ingreso del cloro en la esfera de coordinación. Para esto una mezcla de 1,83 mmol del ligante  $H_2(3,5\text{-dtSALEN})$  y 25 mL de etanol absoluto

se calentó bajo reflujo durante 20 minutos en un balón de tres bocas provisto con agitación magnética, posteriormente se adicionó una solución saturada de 3,66 mmol de acetato de manganeso en etanol. La mezcla resultante se calentó bajo reflujo por 30 minutos más, luego se adaptó una tubería de plástico al balón y se hizo burbujear aire dentro de la solución a baja velocidad, mientras que el calentamiento bajo reflujo se mantuvo por 1 hora más tiempo durante el cual el color amarillo-naranja de la solución cambió a marrón oscuro. Posteriormente, se retiró la tubería, se adicionaron 5,29 mmol de cloruro de litio y la mezcla resultante se calentó bajo reflujo por aproximadamente 30 minutos. Finalmente, la mezcla se transfirió a un balón de fondo redondo de 100 mL y se removió el solvente en un rotaevaporador. El sólido obtenido se disolvió en 25 mL de diclorometano, se lavó dos veces con agua destilada y una vez con solución saturada de cloruro de sodio. La fase orgánica se secó con sulfato de sodio y se adicionaron aproximadamente 30 mL de heptano. El diclorometano (pero no el heptano) se removió por roto-evaporación. La mezcla obtenida se enfrió en un baño de hielo durante 30 minutos, el sólido se recuperó por filtración al vacío y se secó a temperatura ambiente en un desecador.

El esquema de la reacción que se lleva a cabo se indica en la Figura 20.

Figura 20. Síntesis del complejo *cloruro de [N,N-bis-(3,5-ditercbutilsalicilideno)-etilendiimino] manganeso (III)* abreviado como *[Mn(3,5-dtSALEN)Cl]*

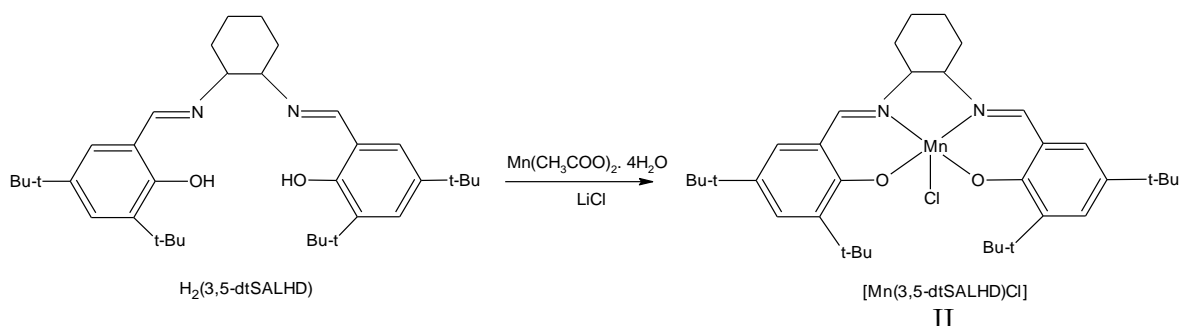


Fuente: ésta investigación

Este complejo heterogenizado por los métodos respectivos se denotó como complejo I.

3.2.2.2 Síntesis de *cloruro de [N,N-bis-(3,5-diterbutilsalicilideno)-1,2-ciclohexandiimino] manganeso (III)* abreviado como *[Mn(3,5-dtSALHD)Cl]*. Para la obtención éste complejo se llevó a cabo el mismo procedimiento expuesto en el numeral 3.2.2.1 pero trabajando con el ligante H<sub>2</sub>(3,5-dtSALHD) previamente sintetizado, como se indica a continuación:

Figura 21. Síntesis del complejo *cloruro de [N,N-bis-(3,5-diterbutilsalicilideno)-1,2-ciclohexanodiimino] manganeso (III)* abreviado como *[Mn(3,5-dtSALHD)Cl]*



Fuente: ésta investigación

Este complejo heterogenizado por los métodos respectivos se denotó como complejo II.

### 3.3 INMOVILIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS TIPO SALEN-Mn(III)

La inmovilización de los complejos tipo SALEN-Mn(III) sobre la BVC se llevó a cabo mediante tres metodologías alternativas denotadas como A, B y C.

Para la preparación de los sólidos soportados se realizó un tratamiento inicial de intercalación de la arcilla con una solución oligomérica de Al. El precursor intercalante se preparó de acuerdo con lo reportado por Delgado<sup>82</sup>, por hidrólisis mediante adición lenta (1gota/5s) de una solución de NaOH 0,2M sobre una solución de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,2M (Sigma–Aldrich), bajo agitación vigorosa y calentamiento a 80°C hasta una relación molar ( $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ ) igual a 2,4 (pH final  $\approx$  4-4,5); finalizada la hidrólisis se dejó el sistema en envejecimiento bajo agitación a 70°C por un lapso de 2 horas. La solución resultante se adicionó gota a gota y a temperatura ambiente sobre una suspensión al 2,0% p/V de la arcilla en agua destilada, previamente hinchada por 24 horas a temperatura ambiente bajo fuerte agitación. El precursor intercalante se agregó en volumen suficiente para proveer una relación de 20meq $\text{Al}^{3+}$ /g arcilla. Terminada la adición, se dejó en agitación la suspensión durante 2 horas, luego en reposo y se eliminó por sifón la solución sobrenadante, se lavó el sólido por centrifugación con agua destilada hasta que las aguas de lavado alcanzaron una conductividad aproximada de 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , en este instante se reservó un pequeño volumen para análisis por DRX, y la suspensión restante se secó a 60°C. El sólido intercalado se calcinó a 400°C por 2

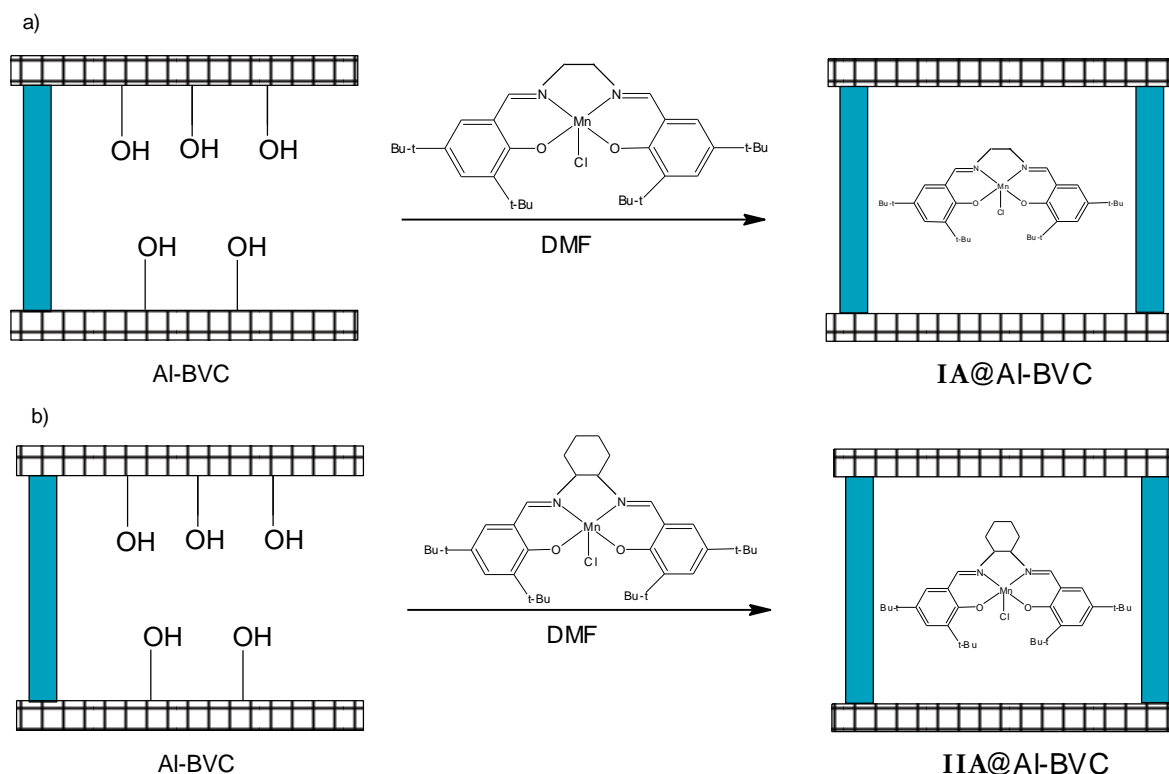
<sup>82</sup>DELGADO, A. M. Síntesis y caracterización de sólidos modificados con manganeso a partir de bentonita del valle del cauca y su evaluación en la oxidación catalítica de naranja de metilo en medio acuoso diluido. San Juan de Pasto, 2009, p. 51. Trabajo de Grado (Químico). Universidad de Nariño. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química.

horas luego de una rampa de calentamiento de 10°C/min. El sólido resultante se denotó como Al-BVC

Se adicionaron en todos los casos 0,5mmol/g arcilla de cada complejo tipo SALEN-Mn(III), carga estándar reportada en la literatura<sup>83</sup>.

3.3.1 Método A. Adsorción directa de los complejos sobre las arcillas previamente intercaladas/pilarizadas con aluminio. Una disolución de cada complejo en N,N'-dimetilformamida 1x10<sup>-3</sup> mol/L, se agregó a la arcilla previamente intercalada/pilarizada con Al y la mezcla se colocó en refluxo por 12 h bajo agitación constante a 70°C. El material resultante se separó por filtración, se sometió a centrifugación utilizando diclorometano para eliminar excesos del complejo, y finalmente se secó a 60°C y se llevó a 120°C por 2 h bajo una rampa de calentamiento de 10°C/min, iniciando desde temperatura ambiente. El proceso se puede observar esquemáticamente en la figura 22 y los sólidos obtenidos se denotan como: IA@Al-BVC y IIA@Al-BVC

Figura 22. Adsorción directa del complejo a)  $[Mn(3,5\text{-}dtSALEN)Cl]$  b)  $[Mn(3,5\text{-}dtSALHD)Cl]$  sobre la arcilla previamente pilarizada con Al (Método A)

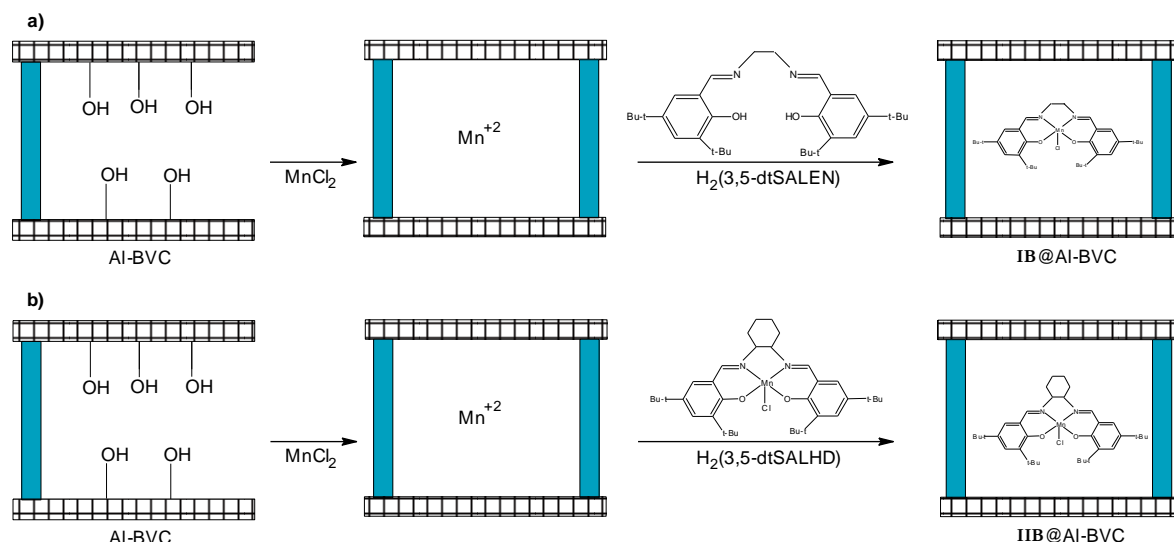


Fuente: ésta investigación

<sup>83</sup>CARDOSO, B. y col., Op. Cit., p. 298.

3.3.2 Método B. Intercalación-pilarización convencional de las arcillas con Al, intercambio iónico con  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , seguido de formación *in-situ* del complejo por adsorción del ligante tipo SALEN bajo condiciones de reflujo. La generación *in-situ* de los complejos tipo SALEN-Mn(III) se llevó a cabo empleando una metodología de dos pasos en fase líquida: i) Se trató la arcilla seca previamente pilarizada con Al con una disolución 2mol/L de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en agua destilada en cantidad suficiente para una relación del 10% p/V, en condiciones de reflujo y agitación por 8 horas; se retiró el sobrenadante y se reemplazó el volumen eliminado con igual volumen de solución recién preparada y se repitió el procedimiento. Finalmente, se eliminó el sobrenadante, y se lavó el sólido resultante 4 veces con agua destilada por centrifugación, con esto se generó la forma “manganésica” de la bentonita ii) A continuación se adicionaron a la suspensión 0,625 mmol de la base de Schiff respectiva,  $\text{H}_2(3,5\text{-dtSALEN})$  o  $\text{H}_2(3,5\text{-dtSALHD})$ , por cada gramo de arcilla previamente disuelta en 100 mL de metanol y se sometió a 8 horas de reflujo, bajo agitación constante. Los materiales resultantes se lavaron/centrifugaron cinco veces con diclorometano para eliminar el exceso de complejo adsorbido en la superficie. Los sólidos resultantes se denotan como IB@Al-BVC y IIB@Al-BVC.

Figura 23. Intercalación-pilarización convencional de la arcilla con Al, homoionización con  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , seguida de formación *in-situ* del complejo por adsorción del ligante a)  $\text{H}_2(3,5\text{-dtSALEN})$  o b)  $\text{H}_2(3,5\text{-dtSALHD})$  (Método B)



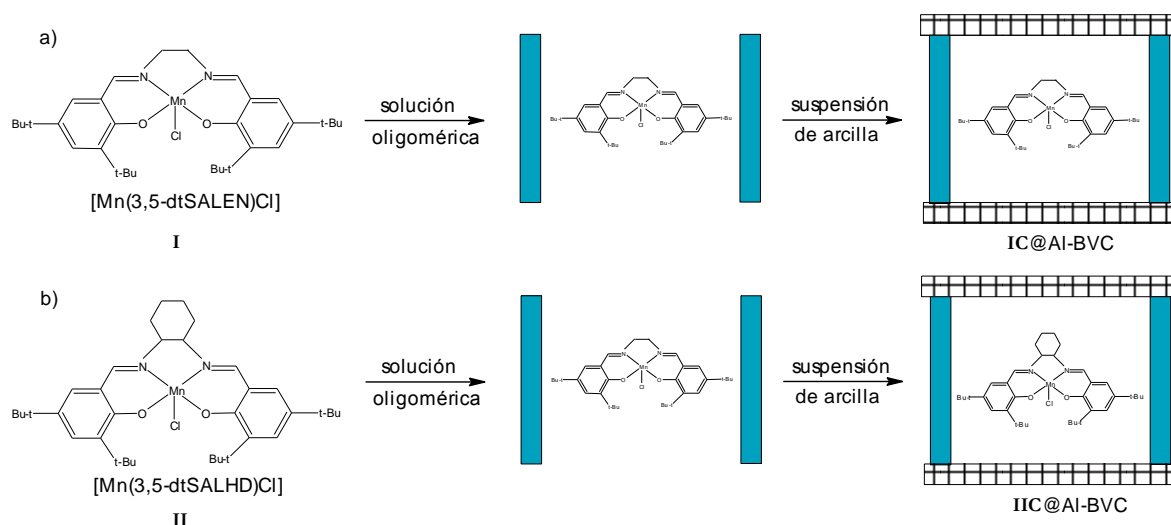
Fuente: ésta investigación

3.3.3 Método C. Intercalación/encapsulación simultánea de los complejos sobre las arcillas crudas seguida de calcinación a  $200^\circ\text{C}$ . Una disolución de 0,5mmol/g arcilla de cada complejo en etanol se adicionó lentamente a la disolución



oligomérica de Al preparada según metodología estándar<sup>84</sup>. La disolución resultante se agregó gota a gota bajo fuerte agitación a una suspensión de la arcilla al 2% p/v previamente hinchada en agua por 24 horas. El sólido se recuperó por centrifugación y se lavó hasta conductividad del agua de lavado cercana a 20µS/cm, después se eliminó el exceso de complejo por doble extracción Soxhlet, primero con etanol y luego con diclorometano, hasta ausencia de complejo en la fase líquida; finalmente se secó a 60°C. Se trató una porción de cada sólido resultante a 200 °C por 2 horas bajo una rampa de calentamiento de 10°C/min iniciando desde temperatura ambiente. Los sólidos obtenidos se denotan como IC@Al-BVC y IIC@Al-BVC.

Figura 24. Pilarización/Encapsulación simultánea del complejo a)  $[Mn(3,5\text{-}dtSALEN)Cl]$  b)  $[Mn(3,5\text{-}dtSALHD)Cl]$  en Al-BVC



Fuente: ésta investigación

### 3.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANTES TIPO SALEN Y LOS RESPECTIVOS COMPLEJOS Mn-(III)

3.4.1 Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis). Se empleó como técnica de análisis para los complejos tipo SALEN-Mn(III) ya que permite evidenciar las transiciones electrónicas características del manganeso como metal de la primera serie de transición. Los espectros ultravioleta-visible (UV-vis) se realizaron en un espectrofotómetro UV-vis Pharo 300 en un rango de 200-700nm. La solución de cada una de las muestras en diclorometano (1,0mM) se introdujo en una celda de cuarzo de 1cm para absorción UV-vis empleando diclorometano como referencia.

<sup>84</sup>VICENTE, M. y col. Preparation and characterisation of Mn- and Co supported catalysts derived from Al-pillared clays and Mn- and Co-complexes. En: Applied Catalysis A: General. Vol. 102 (2004); p. 94.

La absorción de radiación ultravioleta o visible proviene de la excitación de los electrones enlazantes y como consecuencia, las longitudes de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlace que existen en las especies en estudio. La espectroscopia de absorción molecular es por tanto valiosa para la identificación de los grupos funcionales de una molécula<sup>85</sup>.

3.4.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica permitió evidenciar los principales grupos funcionales presentes en cada uno de los complejos tipo SALEN-Mn(III) así como también de manera preliminar la inmovilización de los mismos sobre la BVC.

Los espectros FTIR de los ligantes tipo SALEN y los complejos respectivos Mn(III) fueron obtenidos en pastillas de KBr en el rango de 400-4000cm<sup>-1</sup> usando un espectrofotómetro Nicolet FTIR-6700 Thermo Scientific con un promedio de 32 scans

Los espectros FTIR de la arcilla natural y los materiales modificados fueron obtenidos con la técnica del KBr con 32 scans en el rango de 400-4000cm<sup>-1</sup> usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer 1600 Series FTIR, las muestras antes de su análisis se secaron a 80°C por 24 h al vacío (aprox. 300 mm Hg).

### 3.5 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS MATERIALES

3.5.1 Análisis químico elemental por espectrofotometría de absorción atómica (EAA). Mediante esta técnica se determinó el contenido de Si, Mg, Al, Ca, K, Fe y Mn presentes en la bentonita natural, en la arcilla pilarizada con aluminio y en los sólidos modificados.

Los materiales fueron sometidos inicialmente a digestión ácida con HF 40% mediante metodología estandarizada en el Grupo GIMFC; ésta reacción conduce a la formación de fluorosilicatos, cuyo efecto es contrarrestado adicionando ácido bórico como agente acomplejante, para formar una solución de fluoroborosilicatos, disminuyendo significativamente las interferencias químicas<sup>86,87</sup>.

Todas las determinaciones se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Perkin Elmer 2380; las curvas de calibración para cada uno de los elementos y las condiciones de análisis se indican en el Anexo A.

---

<sup>85</sup>SKOOG, Douglas y LEARY, James, Op. cit., p. 225.

<sup>86</sup>INGEOMINAS. Manual de Métodos Analíticos: Subdirección de ensayos y servicios tecnológicos, laboratorio de Geoquímica. Bogotá : INGEOMINAS, 1999. p. 2.

<sup>87</sup>GÓMEZ S. P. Estudio de la influencia de la carga interlamina de esmectitas, sobre las propiedades fisicoquímicas de arcillas pilarizadas con el sistema Al/Fe. San Juan de Pasto, 2007, p. 26. Trabajo de Grado (Química). Universidad de Nariño. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química.

La espectroscopia de absorción atómica se empleó para establecer de manera preliminar la cantidad de manganeso (Mn) y aluminio (Al) estabilizados en cada sólido.

3.5.2 Capacidad de intercambio catiónico (CIC). En este trabajo, la CIC del material de partida y de los sólidos modificados ( $CIC_{residual}$ ) se determinó por el método de saturación previa con acetato de amonio 2N. La muestra saturada con iones amonio fue lavada y sometida a análisis Micro-Kjeldahl empleando metodología previamente estandarizada en el grupo GIMFC, permitiendo establecer por retrovaloración ácido-base la cantidad de iones  $NH_4^+$  intercambiados en el sólido por cada 100g de arcilla, que corresponde a la CIC.

La comparación entre los valores de CIC del material natural y de los sólidos modificados, permitió estimar la eficiencia de los métodos de modificación aplicados, para compensar la carga interlamina del mineral de partida.

3.5.3 Difracción de rayos X (DRX). El análisis por DRX de los sólidos se llevó a cabo con el fin de identificar mineralógica y estructuralmente el material de partida, y hacer un seguimiento rápido y confiable a los efectos que causa la modificación sobre las propiedades cristalinas de las arcillas y la expansión de su espaciado basal del aluminosilicato<sup>88</sup>.

Estas medidas fueron realizadas en un difractómetro Siemens D-500 con filtro de níquel y radiación incidente  $Cu\ K\alpha$ ,  $\lambda = 1,5405\text{\AA}$ , empleando la técnica de polvo cristalino. En este método la muestra se pulverizó lo más finamente posible de forma que quedara constituida idealmente por partículas muy pequeñas en orientación aleatoria. Para incrementar la aleatoriedad en la orientación de estas pequeñas partículas con respecto al haz incidente, la muestra localizada en la celda se hizo girar durante la exposición al haz de rayos X. En este caso, al privilegiar las orientaciones espontáneas del aluminosilicato se puede hacer un seguimiento más claro a la señal correspondiente al espaciado basal  $d_{001}$ . Para la arcilla cruda (BVC) se registraron los datos entre  $2$  y  $70^\circ 2\theta$  a  $2^\circ 2\theta/\text{min}$ ; para los materiales modificados los difractogramas fueron adquiridos entre  $2$ - $15^\circ 2\theta$  manteniendo constante la velocidad de barrido<sup>89</sup>.

### 3.6 EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS MATERIALES

La evaluación catalítica de los materiales obtenidos, soportando cada uno de los complejos sintetizados mediante las tres metodologías ya mencionadas, se llevó a cabo en la reacción de epoxidación de ciclohexeno con peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) como agente oxidante. La totalidad de los complejos también se evaluó

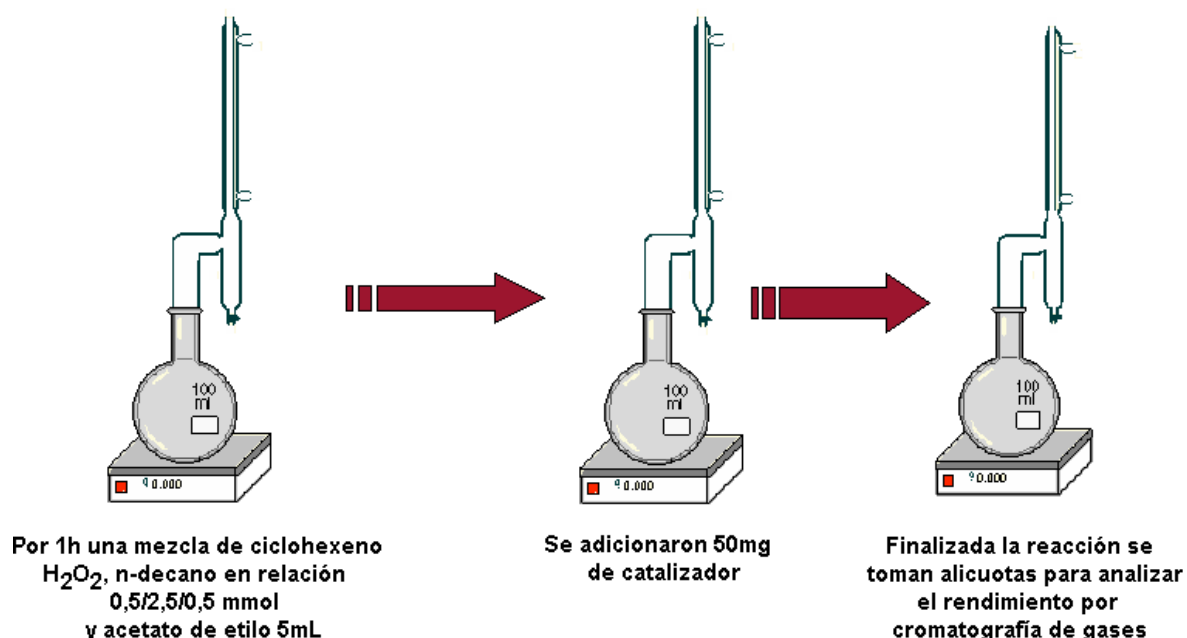
<sup>88</sup>LOPEZ, S.; OSORIO, G.; GALLARDO, T. y ARELLANO, S. Preparación, Caracterización y efecto de la temperatura de fijación del pilar en la adsorción de vapor de agua de una arcilla pilarizada con aluminio. En: Revista de la Sociedad Química de México. Vol. 46, No 2 (2002); p. 142.

<sup>89</sup>GÓMEZ S. P., Op. cit., p. 62.

en fase homogénea bajo las mismas condiciones de reacción con fines comparativos.

La reacción de epoxidación se llevó a cabo en un balón de fondo redondo de tres bocas unido a una trampa de Dean-Stark y a un condensador de reflujo. La mezcla de olefina, agente oxidante y acetato de etilo como disolvente en una relación de 0,5mmol/2,5mmol/5mL se colocaron en reflujo con agitación magnética durante 1 hora. La solución de peróxido de hidrógeno anhidro se preparó *in situ* previamente, utilizando la trampa de Dean-Stark, y se agregó en una relación molar olefina:peróxido de 1:4, suficiente para garantizar una conversión apropiada. Se hizo necesario un exceso de peróxido de hidrógeno porque parte se descompuso por el catalizador hacia agua y oxígeno.

Figura 25. Esquema general para el procedimiento de reacción de epoxidación de ciclohexeno.



Fuente: ésta investigación

De igual manera se agregó 0,5mmol de n-decano empleado como estándar interno. La reacción catalítica se inició al agregar 50mg de catalizador sólido, o su equivalente real de complejo, y se continuó con el reflujo durante 8 horas, tiempo en el cual se extrajo una alícuota del sistema de reacción para su análisis cromatográfico. Se trabajó a presión atmosférica y temperatura de ebullición del sistema.

Se llevó a cabo un análisis por cromatografía de gases con el fin de identificar y cuantificar los productos de reacción del sistema catalítico. Para ello se utilizó un Cromatógrafo de gases Shimadzu GC-17A con detector FID.

### **Preparación de la muestra**

Se tomaron alícuotas de la mezcla al completar 6 horas de reacción, tiempo en el cuál se ha reportado en la literatura se lleva a cabo una conversión completa del alqueno<sup>90</sup>, la mezcla tomada como alícuota se enfrió y se le agregó un poco de MnO<sub>2</sub> para descomponer el peróxido de hidrógeno remanente; posteriormente se agregó un poco de sulfato de calcio para extraer el agua que se produce en la descomposición del peróxido y se filtró. El rendimiento de los productos de la reacción de epoxidación de ciclohexeno fueron determinados por medio de cromatografía de gases. Finalizada la reacción se recuperó el catalizador del medio por filtración al vacío, se lavó con acetato de etilo, se secó a 60°C y se reutilizó nuevamente en la reacción, para el caso de los sólidos, esto se realizó para establecer su desempeño ante el reuso.

### **Condiciones experimentales**

- Se empleó una columna capilar de fase estacionaria de polidimetilsiloxano, marca DB-5 de 30 m x 0,25mm, adecuada para el análisis de los compuestos esperados (los epóxidos).
- Se trabajó en el modo de "Split", con un flujo de split de 1mL/min y de ventila de 100mL/min
- Las temperaturas del inyector y el detector fueron 250 y 230°C respectivamente. El programa de calentamiento que se utilizó en la columna para la separación de los compuestos, fue el siguiente 45°C (1 minuto), 10°C/minuto, 60°C (1 minuto), 30°C/minuto, 80°C (1 minuto), 30°C/minuto, 220°C (1 minuto).
- Para determinar el tiempo de retención de cada uno de los compuestos presentes en la mezcla, los cuáles se analizaron utilizando la columna y el equipo mencionados anteriormente, tanto separados como mezclados, es decir: ciclohexeno, 1,2-epoxiciclohexano y n-decano (estándar interno) se prepararon soluciones 333mM en acetato de etilo.

Se calculó el porcentaje de conversión para el sustrato teniendo en cuenta el área total de los reactivos y productos al final de la reacción en comparación a la cantidad de olefina agreda. Los espectros obtenidos para la bentonita (blanco), cada uno de los complejos y los sólidos modificados se indican en el Anexo B.

---

<sup>90</sup>COSTA, A. y col. Immobilization of Fe, Mn and Co tetraphenylporphyrin complexes in MCM-41 and their catalytic activity in cyclohexene oxidation reaction by hydrogen peroxide. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 282 (2008); p. 150-151.

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANTES TIPO SALEN Y LOS RESPECTIVOS COMPLEJOS Mn-(III)

Se sintetizaron dos ligantes tipo SALEN y sus respectivos complejos Mn (III) con variación del sustituyente en el puente diimina con el fin de estudiar el efecto del mismo en la eficiencia de inmovilización de los complejos así como en su actividad catalítica.

Los ligantes tipo SALEN de color amarillo se obtuvieron con porcentajes de rendimiento óptimos que oscilaron entre 90-95% mientras que el porcentaje de rendimiento para los complejos respectivos de color marrón se mejoró considerablemente con el método de preparación escogido<sup>91</sup> pero se conservó en menor proporción a los ligantes debido a que los complejos fueron obtenidos por filtración y posterior recristalización dejando posiblemente cantidades considerables disueltas en solución.

Fue necesaria la síntesis cuidadosa de los complejos ya que una oxidación prolongada de la especie SALEN-Mn(III) conlleva a la formación de las especies oxomanganeso(V) evidentes en primer lugar con el oscurecimiento de la solución marrón a café oscuro<sup>92</sup> y que inactivan la actividad catalítica de los complejos en la reacción de interés.

#### 4.1.1 Espectroscopia UV-vis de los ligantes tipo SALEN y los complejos de coordinación Mn-(III).

En la figura 26 se indican las bandas de absorción características para los dos ligantes tipo SALEN-Mn(III) en  $\lambda_{\max} \approx 280$  nm y  $\lambda_{\max} \approx 330$  nm debidas a la transición de transferencia de carga del ligante tipo base de Schiff<sup>93</sup>.

Para el ligante H<sub>2</sub>(3,5-dtSALEN) las bandas típicas se observan a  $\lambda = 288$  nm y  $\lambda = 332$  nm, mientras que para el ligante H<sub>2</sub>(3,5-dtSALHD) aparecen a  $\lambda = 290$  nm y  $\lambda = 331$  nm.

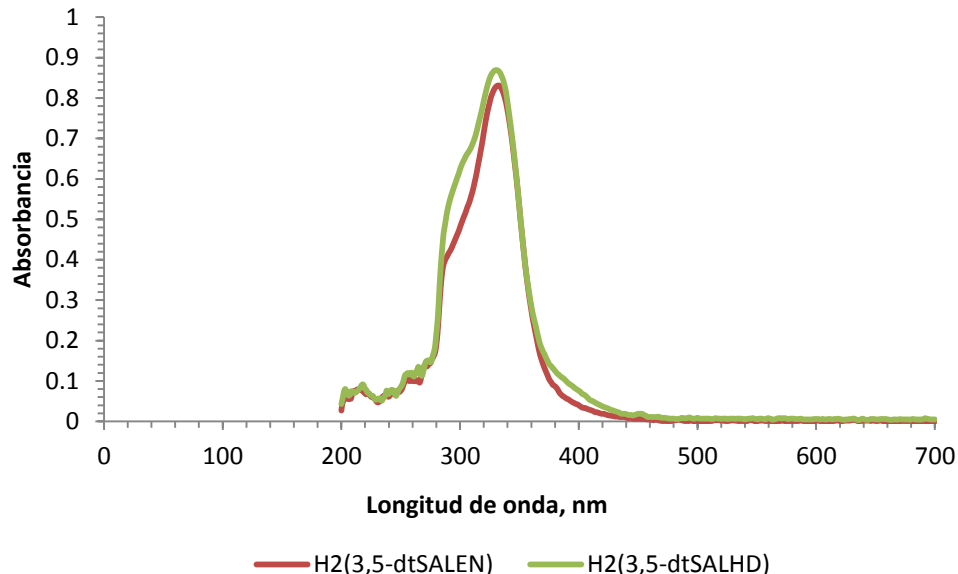
---

<sup>91</sup>CUBILLOS, J.; VÁSQUEZ, S. and MONTES DE CORREA, C. Salen manganese (III) complexes as catalysts for R-(+)-limonene oxidation. En: Applied Catalysis A: General. Vol. 373 (2010); p. 60.

<sup>92</sup>CHELLAMANI, A.; KULANTHAIPANDI, P. and RAJAGOPAL, S., Op. cit., p. 2233.

<sup>93</sup>YU, K. y col. Heterogeneous chiral Mn(III) salen catalysts for the epoxidation of unfunctionalized olefins immobilized on mesoporous materials with different pore sizes. En: Tetrahedron. Vol. 65 (2009); p. 307.

Figura 26. Espectros UV-vis para los ligantes tipo SALEN



Fuente: ésta investigación

En la espectroscopia ultravioleta visible se distinguen tres tipos de transiciones electrónicas de acuerdo a las cuáles se clasifican las especies absorbentes. Las tres transiciones consideradas implican (1) electrones  $\pi$ ,  $\sigma$  y  $n$ , (2) electrones  $d$  y  $f$  y (3) electrones de transferencia de carga<sup>94</sup>.

Todos los compuestos orgánicos son capaces de absorber radiación electromagnética, ya que todos contienen electrones de valencia que pueden ser excitados a niveles superiores de energía. En el caso de los ligantes tipo base de Schiff la primera banda de absorción se relaciona con los anillos del benceno y corresponde a la denominada banda B del benceno que teóricamente se registra en  $\lambda = 256 \text{ nm}$ <sup>95</sup> y se atribuye a la transferencia de carga  $\pi-\pi^*$ , debido a la presencia de los dobles enlaces en el compuesto aromático<sup>96</sup>. Sin embargo esta banda aparece en el espectro para los dos ligantes a una longitud de onda mayor, ya que se ve afectada fuertemente por sustituciones presentes en el anillo, en este caso el grupo  $-\text{OH}$ , denominado *auxocromo* ya que no absorbe por sí solo en la región del ultravioleta pero tiene el efecto de desplazar el pico del benceno (cromóforo) hacia longitudes de onda más largas e incluso de aumentar su intensidad.

Los sustituyentes auxocrómicos tienen al menos un par de electrones no enlazantes,  $n$ , como es el caso del oxígeno, capaces de interactuar con los

<sup>94</sup>SKOOG, Douglas y LEARY, James, Op. cit., p. 174.

<sup>95</sup>SILVERSTEIN, R.; BASSLER, G and MORRILL, T. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 5 ed. New York: Wiley, 1991. p. 299-305.

<sup>96</sup>SILVA, A.; FREIRE, C. and DE CASTRO, B. Modulation of catalytic activity of manganese(III) salen complexes in the epoxidation of styrene: influence of the oxygen source. En: New Journal Chemical. Vol. 28 (2004); p. 257.

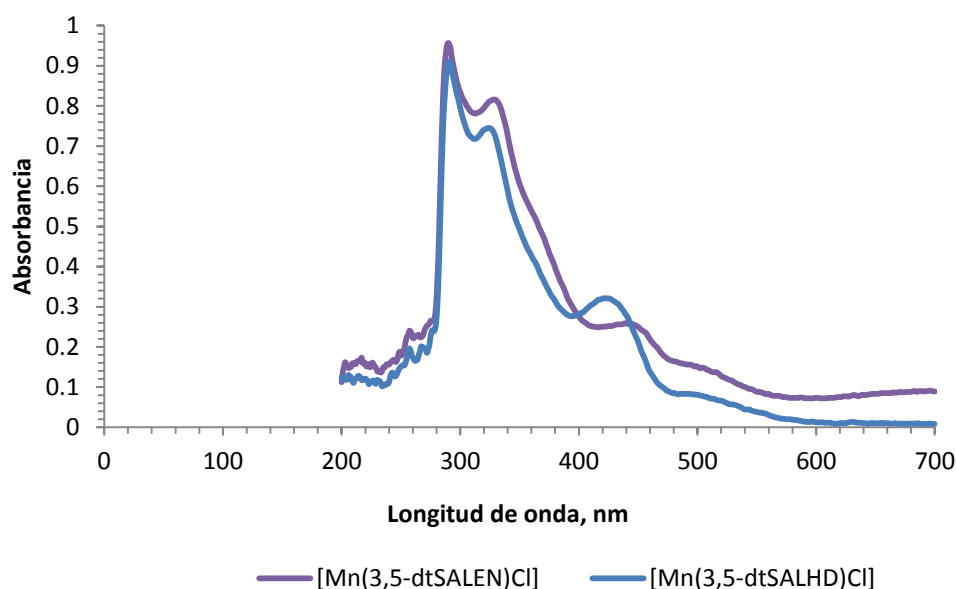
electrones  $\pi$  del anillo. Esta interacción, aparentemente, tiene un efecto estabilizante  $\pi^*$ , disminuyendo su energía y por tanto, tiene lugar un desplazamiento hacia el rojo (longitud de onda mayores)<sup>97</sup>.

Este tipo de transiciones ( $\pi$ - $\pi^*$ ) requiere mayor cantidad de energía para la excitación en comparación a las transiciones  $n$ - $\pi^*$  que son las que originan la segunda banda de absorción para los ligantes tipo base de Schiff, razón por la cual esta banda aparece a longitudes de onda mayores que la primera<sup>98</sup>.

La segunda banda se relaciona con el grupo imino ( $C=N$ )<sup>99</sup> debido a la presencia de electrones no enlazantes,  $n$ , en el nitrógeno y el doble enlace originado entre este átomo y el átomo de carbono que posibilita la transición  $n$ - $\pi^*$ .

Después de la complejación de cada ligante tipo SALEN con manganeso, las dos bandas de absorción mencionadas cambiaron a 290 y 328 nm para el complejo  $[Mn(3,5\text{-dtSALEN})Cl]$  y a 291 y 325 nm para  $[Mn(3,5\text{-dtSALHD})Cl]$  como se observa en la figura 27 y de manera más clara en la figura 28.

Figura 27. Espectros UV-vis para los complejos tipo SALEN-Mn(III)



Fuente: ésta investigación

Adicionalmente para los complejos se observa una banda característica a  $\lambda_{\max} \approx 430$  nm atribuida a la transición de transferencia de carga del ligante al metal que

<sup>97</sup>SKOOG, Douglas y LEARY, James, Op. cit., p. 178.

<sup>98</sup>TAN, R. y col. Easily recyclable polymeric ionic liquid functionalized chiral salen Mn(III) complex for enantioselective epoxidation of styrene. En: Journal of Catalysis. Vol. 263 (2009); p. 288.

<sup>99</sup>YU, K. y col., Op. cit., p. 308.



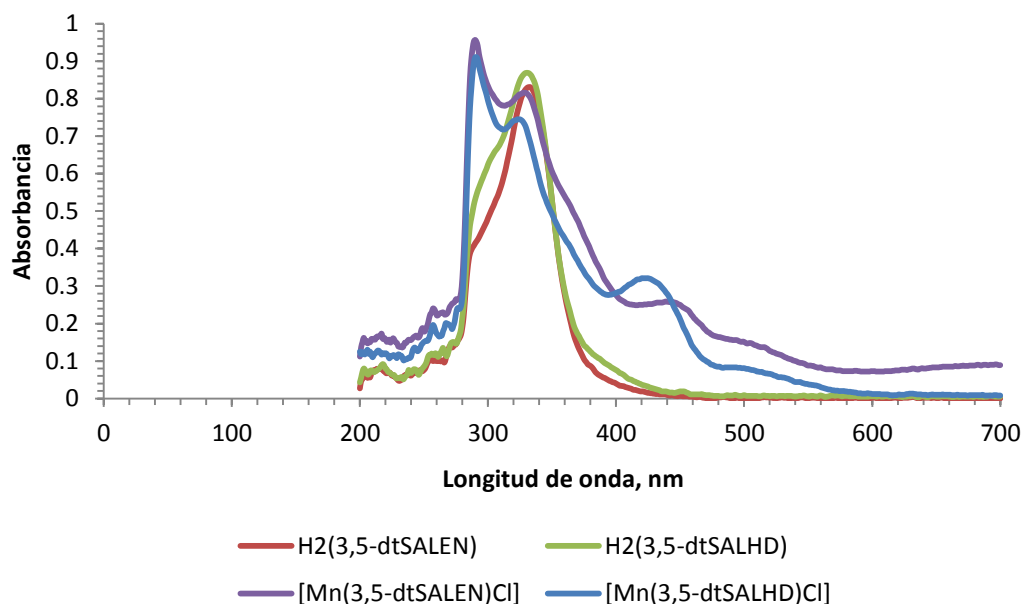
aparece a 439 nm para el complejo  $[Mn(3,5-dtSALEN)Cl]$  y a 425 nm para  $[Mn(3,5-dtSALHD)Cl]$ .

De igual manera se observa otra banda muy débil a  $\lambda \approx 500$  nm debido a las transiciones  $d-d$  de los iones de manganeso.

Las transiciones  $d-d$  por absorción de energía electromagnética generan bandas de absorción electrónica muy anchas como se observa en la figura 27, debido a que el tiempo de transición de los electrones es mucho más corto que las vibraciones que ocurren dentro de la molécula, por lo tanto hay una superposición de las transiciones vibracionales sobre las transiciones electrónicas básicas<sup>100</sup>.

Los metales de las series de transición se caracterizan por tener cinco orbitales  $d$  parcialmente ocupados ( $3d$  para el manganeso), cada uno de ellos capaz de acomodar un par de electrones. Los electrones de estos orbitales no participan, generalmente, en la formación de enlaces; no obstante, está claro que las características espectrales de los metales de transición implican transiciones electrónicas entre los diversos niveles de energía de estos orbitales  $d$ <sup>101</sup>.

Figura 28. Espectros UV-vis para ligantes y complejos tipo SALEN-Mn(III) en diclorometano 0.001M



Fuente: ésta investigación

<sup>100</sup>ZULUAGA, F.; INSUASTY, B. and YATES, B. Análisis Orgánico Clásico y Espectral. Santiago de Cali: Universidad del Valle, 2000. p. 54-57.

<sup>101</sup>SHRINER, D. F.; ATKINS, P. W. y LANGFORD, C. H. Química Inorgánica. 2 ed. España: Editorial Reverté, 1998. p. 333.

Cuando se presenta la formación de complejos entre el ión metálico y un ligante, tiene lugar la separación de energía de los orbitales. Este efecto resulta de las fuerzas diferenciales de repulsión electrostática entre el par de electrones del dador y los electrones de los diversos orbitales d del ión metálico central.

Los complejos tipo SALEN-Mn(III) muestran una serie de bandas asimétricas de baja intensidad que no se presentan en los ligantes tipo SALEN como se observa en la figura 28.

Estas bandas son asignadas a las tres transiciones permitidas *d-d* esperadas para complejos con una geometría cuadrado piramidal,  $(d_{x^2y^2} \leftarrow d_{xz})$ ,  $(d_{yz}, d_{x^2y^2} \leftarrow d_{xy})$ ,  $(d_{x^2y^2} \leftarrow d_{z^2})$ <sup>102</sup> y que por lo tanto confirman la presencia del manganeso dentro del ambiente de coordinación de los ligantes tipo SALEN.

4.1.2 Espectroscopia FT-IR de los ligantes, complejos de coordinación y materiales modificados. En la figura 29 se indican los espectros IR experimentales de los ligantes obtenidos; las frecuencias de las señales más importantes se encuentran dentro de los rangos reportados en la literatura para los grupos funcionales presentes como se observa en la tabla 2.

Tabla 2. Frecuencias de absorción más representativas para los ligantes  $H_2(3,5\text{-dtSALEN})$  y  $H_2(3,5\text{-dtSALHD})$

Grupo funcional	Vibración	Frecuencia teórica (cm <sup>-1</sup> )	Frecuencia experimental $H_2(3,5\text{dtSALEN})$ (cm <sup>-1</sup> )	Frecuencia experimental $H_2(3,5\text{-dtSALHD})$ (cm <sup>-1</sup> )
O-H	Tensión	3550-3200	3438,54	3432,41
=C-H aromático	Tensión	3100-3000	2994,62	2990,42
=C-H aromático	Deformación fuera del plano	900-675	829,44	829,52
C=C aromático	Tensión	1600-1585	1594,69	1594,47
-CH <sub>3</sub> -	Tensión asimétrica	2962	2961,55	2961,21
-CH <sub>3</sub> -	Tensión simétrica	2872	2868,55	2862,96
-CH <sub>3</sub> -	Deformación fuera del plano	1395-1385 1370	1392,55 1361,43	1391,03 1361,19
-CH <sub>2</sub> -	Deformación en el plano	1465	1467,37	1453,02
-CH-	Tensión	3100-2990	-----	3015,04
-CH-	Deformación	1080	-----	1085
-N=C	Tensión	1690-1640	1629,12	1630,29
C-N	Tensión	1250-1000	1047,78	1037,83
C-O	Tensión	1540	1480,54	1468,86

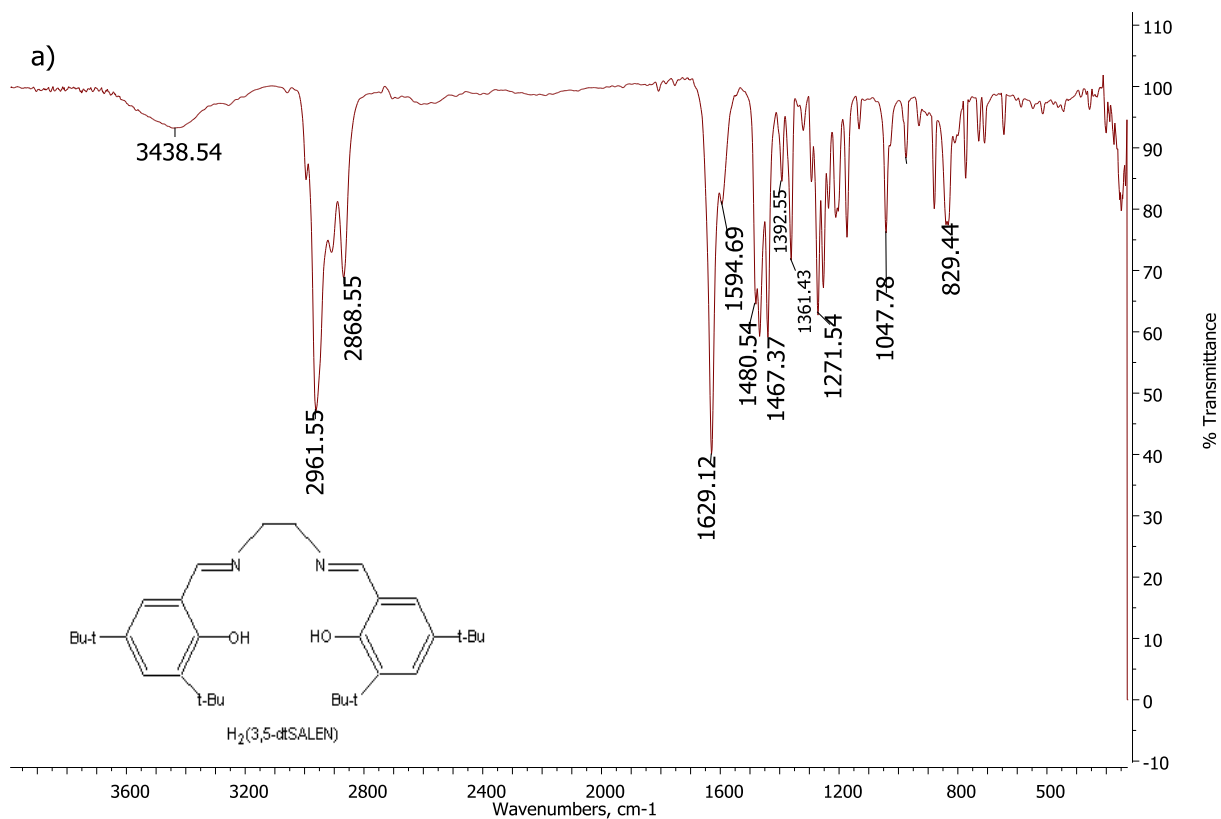
En el espectro IR del ligante  $H_2(3,5\text{-dtSALEN})$  (figura 29a) se observa una señal a 3438,54 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la tensión del enlace O-H; la presencia del anillo

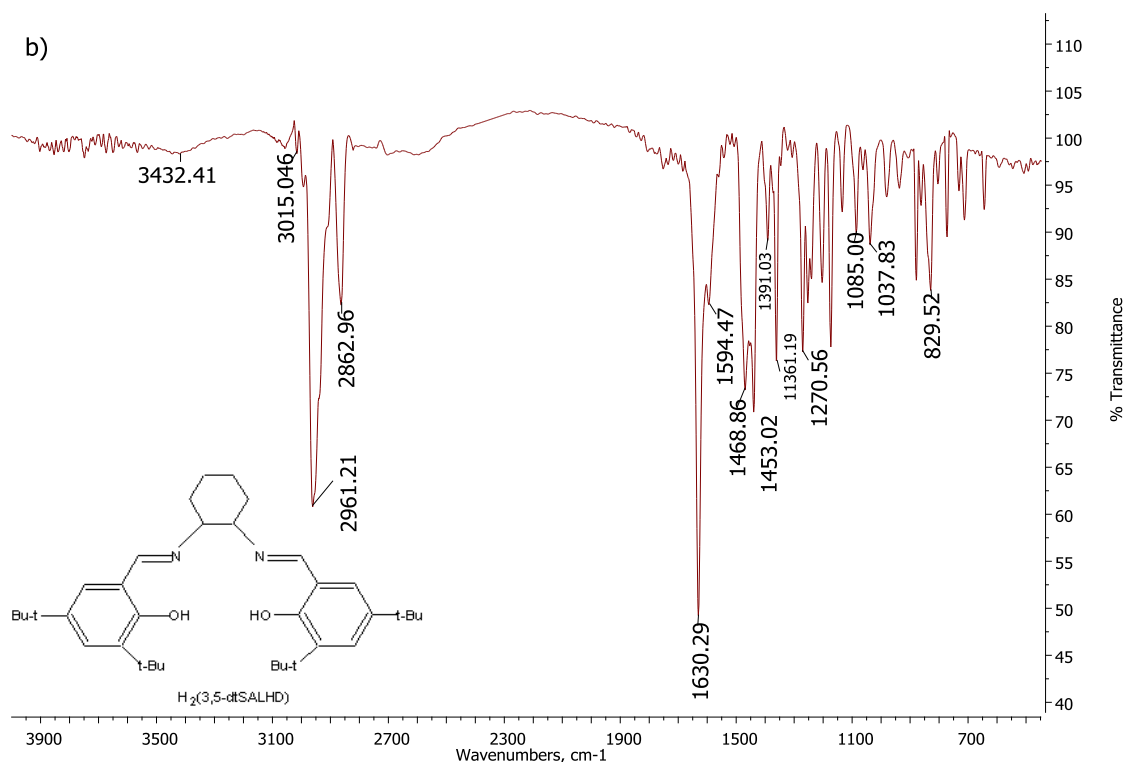
<sup>102</sup>RAYNER-CANHAM, G. Química Inorgánica Descriptiva. 2 ed. México: Addison Wesley, 2000. p. 468.

aromático en la estructura obtenida se confirma a través de la presencia de picos de baja intensidad que se observan entre 3000 y 3100  $\text{cm}^{-1}$  característicos de la vibración de tensión correspondiente al enlace  $=\text{C-H}$  aromático, un pico característico del estiramiento  $\text{C}=\text{C}$  dentro del anillo en 1594,69  $\text{cm}^{-1}$  que se ratifica con una señal a 829,44  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de deformación fuera del plano del enlace  $=\text{C-H}$  aromático y la presencia de sobretonos entre 1650 y 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

La formación del ligante  $\text{H}_2(3,5\text{-dtSALEN})$  se confirma por la presencia de la señal característica de este tipo de ligantes base de Schiff en 1629,12  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración del enlace  $-\text{N}=\text{C}$  que comprueba la condensación del nitrógeno de la diamina y el carbono carbonílico del salicilaldehído, para formar la imina.

Figura 29. Espectro FTIR en la región 4000-500  $\text{cm}^{-1}$  a)  $\text{H}_2(3,5\text{-dtSALEN})$  y b)  $\text{H}_2(3,5\text{-dtSALHD})$





Fuente: ésta investigación

De igual manera se observa una banda en 1047,78 cm<sup>-1</sup> como consecuencia de la vibración de tensión del enlace C-N, con el carbono alifático proveniente de la diamina.

Los grupos ter-butilo como sustituyentes en las posiciones 3 y 5 del anillo aromático se evidencian mediante la presencia de bandas cercanas a los 3000 cm<sup>-1</sup> correspondientes a las vibraciones de tensión tanto simétrica como asimétrica de los grupos alquilo, que se ratifica con una señal que aparece como doblete entre 1390 – 1360 cm<sup>-1</sup>.

Las vibraciones de deformación correspondientes al enlace –C-H de los grupos alquilo se observan en el rango de 1456-1340 cm<sup>-1</sup> mientras que las vibraciones de deformación del enlace C-C alifático se presentan a frecuencias menores a 500 cm<sup>-1</sup>, sin embargo éstas últimas no son significativamente cualitativas<sup>103</sup> por encontrarse en el rango de las huellas digitales para la mayoría de los compuestos haciendo difícil su identificación.

El espectro del ligante *H*<sub>2</sub>(3,5-*dt*SALHD) (figura 29b) exhibe señales en 3432,41 cm<sup>-1</sup>, 1630,29 cm<sup>-1</sup>, 1594,47 cm<sup>-1</sup> y 1037.83 cm<sup>-1</sup> correspondientes a los enlaces O-H, N=C, C=C aromático y C-N respectivamente, con asignaciones

<sup>103</sup>SILVERSTEIN, R.; BASSLER, G and MORRILL, T., Op. cit., p. 310-315.

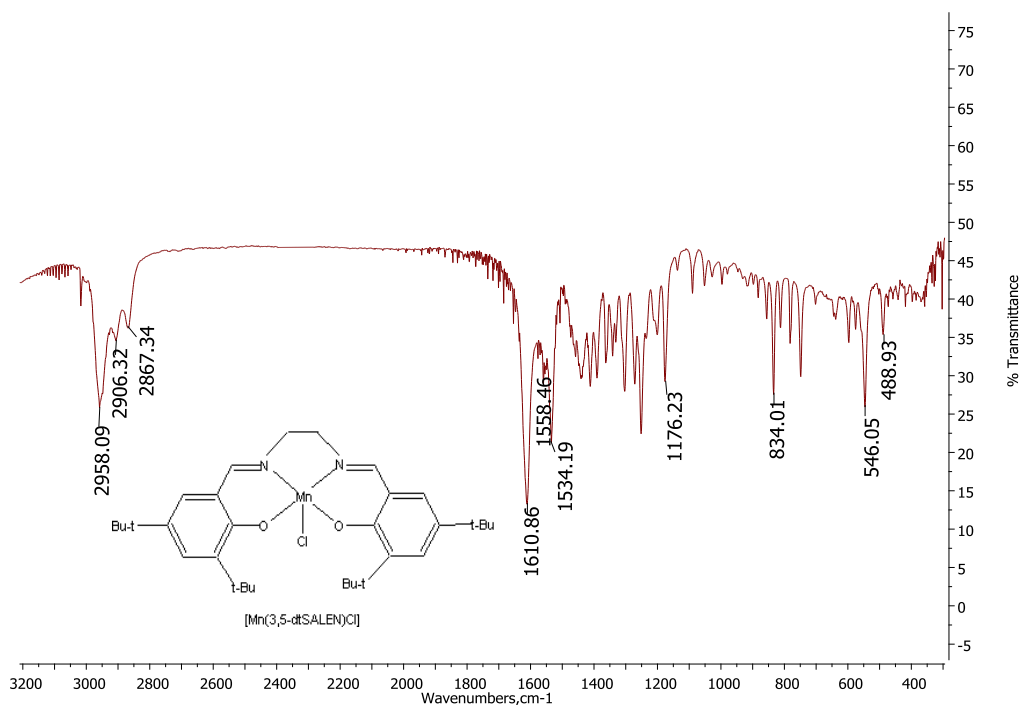
análogas a las de  $H_2(3,5\text{-}dt\text{SALHD})$ . Además, se presentan dos señales correspondientes a las vibraciones de tensión y deformación del grupo metino en  $3015.04\text{ cm}^{-1}$  y  $1085\text{ cm}^{-1}$  que evidencian la presencia del anillo ciclohexano en el puente diimina del ligante. De igual forma se observa un desplazamiento en la señal  $\text{--N=C}$  correspondiente al ligante  $H_2(3,5\text{-}dt\text{SALHD})$  en comparación al ligante  $H_2(3,5\text{-}dt\text{SALEN})$  probablemente causado por una mayor tensión debido a la presencia del anillo ciclohexano en el compuesto y que por lo tanto genera mayor energía para la vibración del enlace.

En la figura 30 se indican los espectros IR correspondientes a los respectivos complejos tipo SALEN-Mn(III); para los dos complejos sintetizados se conservan las señales ya asignadas a los ligantes y que corresponden a vibraciones de los enlaces O-H, N=C, C=C aromático y C-N.

Sin embargo como primera evidencia de la formación del complejo organometálico la señal correspondiente a la vibración de tensión del enlace  $\text{HC=N}$  aparece desplazada a longitudes de onda más cortas que en los respectivos ligantes<sup>104</sup> como se observa en la tabla 3, siendo  $1610,86\text{ cm}^{-1}$  para  $[\text{Mn}(3,5\text{-}dt\text{SALEN})\text{Cl}]$  en

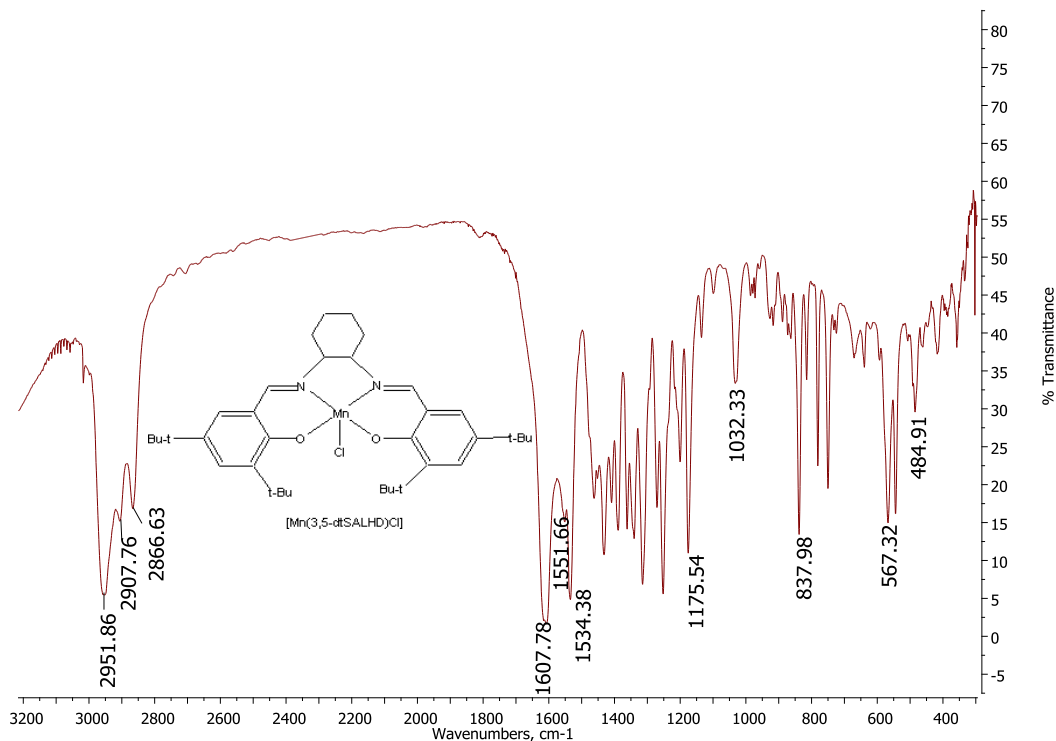
Figura 30. Espectro FTIR en la región  $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  a)  $[\text{Mn}(3,5\text{-}dt\text{SALEN})\text{Cl}]$  y b)  $[\text{Mn}(3,5\text{-}dt\text{SALHD})\text{Cl}]$

a)



<sup>104</sup>CUBILLOS, J.; VÁSQUEZ, S. and MONTES DE CORREA, C., Op. cit., p. 62.

b)



Fuente: ésta investigación

comparación a  $1629.12\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{H}_2(3,5\text{-dtSALEN})$  y  $1607,78\text{ cm}^{-1}$  para  $[\text{Mn}(3,5\text{-dtSALHD})\text{Cl}]$  en comparación a  $1630,29\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{H}_2(3,5\text{-dtSALHD})$ .

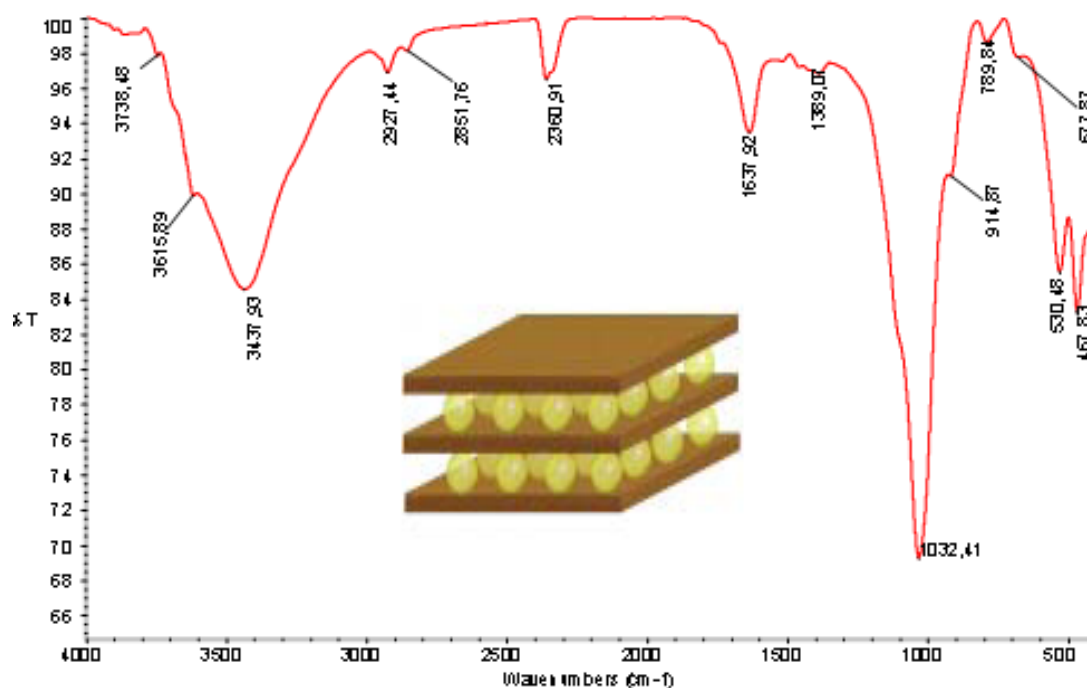
Tabla 3. Frecuencias de absorción más representativas para los complejos  $[\text{Mn}(3,5\text{-dtSALEN})\text{Cl}]$  y  $[\text{Mn}(3,5\text{-dtSALHD})\text{Cl}]$

Grupo funcional	Vibración	Frecuencia teórica ( $\text{cm}^{-1}$ )	Frecuencia experimental $[\text{Mn}(3,5\text{-dtSALEN})\text{Cl}]$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Frecuencia experimental $[\text{Mn}(3,5\text{-dtSALHD})\text{Cl}]$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
-N=C	Tensión	1690-1640	1610,86	1607,78
C-N	Tensión	1250-1000	1176,23	1175,54
C-O	Tensión	1540	1534.19	1534,38
Mn-O	Tensión	575	567,32	546,05
Mn-N	Tensión	492	488,93	484,91

Como segunda evidencia en la formación de los complejos tipo SALEN-Mn(III) se observan dos señales adicionales, en comparación a los espectros de los ligantes respectivos, correspondientes a las vibraciones de los enlaces Mn–O y Mn–N asociadas con la unión del metal a la esfera de coordinación,  $\text{N}_2\text{O}_2$ , de los ligantes tipo SALEN.

En la figura 31 se ilustra el espectro FTIR para la bentonita del Valle del Cauca, BVC, que se empleó como material de partida en la heterogenización de los complejos tipo SALEN-Mn(III); como se observa en el espectro la arcilla natural presenta el perfil característico de las esmectitas-montmorillonitas.

Figura 31. Espectro FTIR de la arcilla de partida, Bentonita del Valle del Cauca, BVC



Fuente: ésta investigación

En el rango de alta energía de  $3700\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda ancha e intensa ( $3616\text{ cm}^{-1}$ ) asignada a las vibraciones de tensión de los grupo hidroxilo (O-H) en Al-OH y Si-OH<sup>105</sup>, esta banda se encuentra solapada con otra banda de gran intensidad ( $3438\text{ cm}^{-1}$ ) asociada a las vibraciones de tensión del grupo hidroxilo presente en el agua con un sobretono correspondiente a la vibración de deformación del agua<sup>106</sup> en  $1638\text{ cm}^{-1}$ .

Adicionalmente se observa una banda correspondiente a las vibraciones de tensión asimétrica del enlace SiO<sub>2</sub> tetraédrico<sup>107,108,109</sup>, en  $1032\text{ cm}^{-1}$  generándose

<sup>105</sup>DAS, P. y col., Op. cit., p. 140.

<sup>106</sup>SALERNO, P., ASENJO, M. and MENDIOROZ, S. Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs. En: Thermochimica Acta. Vol. 379 (2001); p. 105.

<sup>107</sup>DAS, P. y col., Op. cit., p. 140.

<sup>108</sup>FLEGO, C. y col. The influence of the composition on the thermal and acid characteristics of multi-component oxide pillared montmorillonite. En: Applied Catalysis A: General. Vol. 168 (1998); p. 327.

<sup>109</sup>DELGADO, A. M., Op. cit., p. 69.

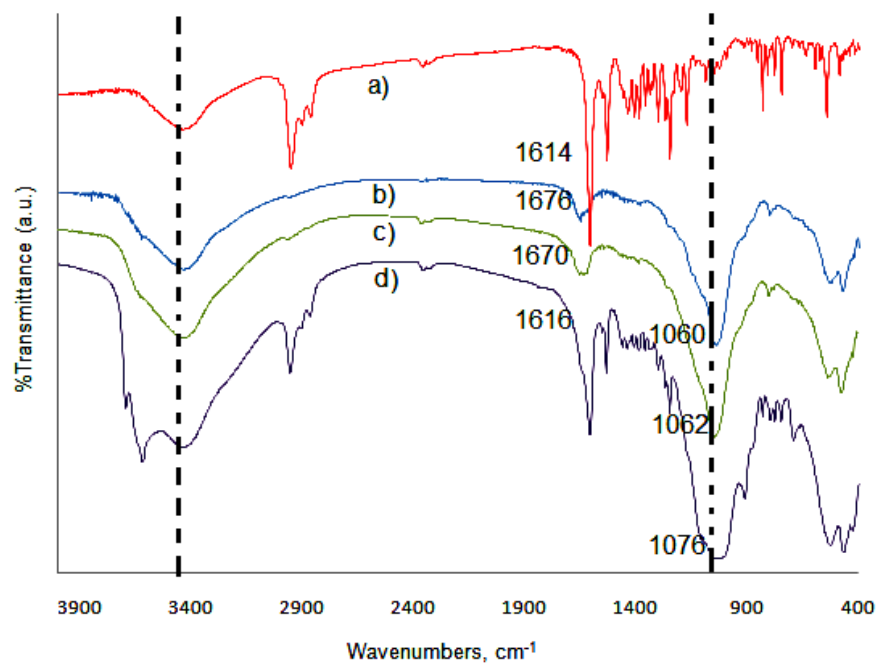
un pico ancho cuando la sustitución de Si por Al es baja<sup>110</sup>. Alrededor de  $915\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda de baja intensidad asignada a las vibraciones de tensión del enlace Al-OH y Si-OH y un hombro en  $790\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de deformación del enlace Si-O en el tetraedro laminar.

Las señales que se observan entre  $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  pueden corresponder a vibraciones de estiramiento de los enlaces Mg-O, característicos de esmectitas dioctaédricas, como la montmorillonita<sup>111</sup>.

En la figura 32 se muestra el espectro FTIR del complejo tipo SALEN I,  $[Mn(3,5\text{-}dtSALEN)Cl]$ , y de los materiales obtenidos a través de los métodos de heterogenización respectivos que se denotaron como A, B y C.

La banda intensa y ancha en la región de  $3700\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  asignada a la vibración de tensión del grupo -OH en la arcilla de partida se conserva para los métodos modificados ya que el complejo inmovilizado no reacciona con la matriz arcillosa manteniendo intacta su estructura.

Figura 32. Espectro FTIR de a)  $[Mn(3,5\text{-}dtSALEN)Cl]$  b) IA@Al-BVC c) IB@Al-BVC d) IC@Al-BVC



Fuente: ésta investigación

<sup>110</sup>SALERNO, P., ASEÑO, M. and MENDIOROZ, S., Op. cit., p. 107.

<sup>111</sup>KLOPROGGE, J. T. Pillared Clays: Preparation and Characterization of clay minerals and Aluminum-Based Pillaring Agents. Geologica Ultraiectina, 1992. p. 47. (Universitäts Bibliothek Clausthal; No 91). ISBN 90-71577-45-7.



Sin embargo se observa que después de la modificación de la arcilla, la intensidad del pico correspondiente a las vibraciones de deformación del grupo hidroxilo, -OH del agua en el rango de  $1640\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$  disminuye en intensidad como consecuencia de una disminución en la cantidad de agua fisisorbida en la red de la arcilla como resultado de la inmovilización del complejo dentro de la estructura cristalina.

Una evidencia clara de la inmovilización del complejo dentro de la matriz arcillosa es la presencia de la señal entre  $1690\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$  originada por las vibraciones de tensión correspondientes al grupo imino ( $\text{-C=N}$ ), esta señal se observa a  $1614\text{ cm}^{-1}$  para el complejo tipo SALEN, y a  $1676$ ,  $1670$  y  $1616\text{ cm}^{-1}$  para los respectivos materiales modificados por los métodos A, B y C, donde el mayor desplazamiento de la señal para éste último método podría inferir la presencia de una mayor cantidad de complejo inmovilizado, no obstante es inadecuado llevar a cabo una afirmación precisa ya que ésta señal coincide en el rango con la señal del grupo -OH.

Adicionalmente se observa una serie de bandas en el rango de  $1500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  que pueden ser asignadas al complejo inmovilizado ya que son bastante similares al complejo libre teniendo en cuenta además que las arcillas no presentan absorción en este rango<sup>112</sup> y que el material IC@Al-BVC es el que presenta bandas de mayor intensidad con respecto a los dos métodos restantes.

Se observa una señal importante levemente desplazada hacia alta frecuencia, en los tres materiales modificados e inmovilizados con el ligante dtSALEN-Mn(III), respecto al pico en  $1032\text{ cm}^{-1}$  en la arcilla de partida correspondiente a la vibración Si-O-Si en el tetraedro que aparece a  $1060$ ,  $1062$  y  $1076\text{ cm}^{-1}$  para los métodos A, B y C respectivamente, que puede de manera indirecta confirmar la presencia del complejo al distorsionar la estructura laminar mediante su inmovilización, ya que involucra una mayor cantidad de energía que la normal para efectuar la vibración del enlace.

Finalmente las señales correspondientes a los enlaces Mn-O y Mn-N en una frecuencia teórica de  $567$  y  $489\text{ cm}^{-1}$  para el ligante dtSALEN-Mn(III) coinciden con las vibraciones de estiramiento Mg-O características de las esmectitas dioctaédricas como la montmorillonita y que por lo tanto el solapamiento de estas señales principales del complejo con las de la arcilla dificultan confirmar o descartar de manera contundente la inmovilización del metal activo, manteniendo la integridad del complejo en la matriz receptora.

En la figura 33 se muestra el espectro FTIR del complejo tipo SALEN II,  $[\text{Mn}(3,5\text{-dtSALHD})\text{Cl}]$ , y de los materiales obtenidos a través de los métodos de heterogenización respectivos que se denotaron como A, B y C.

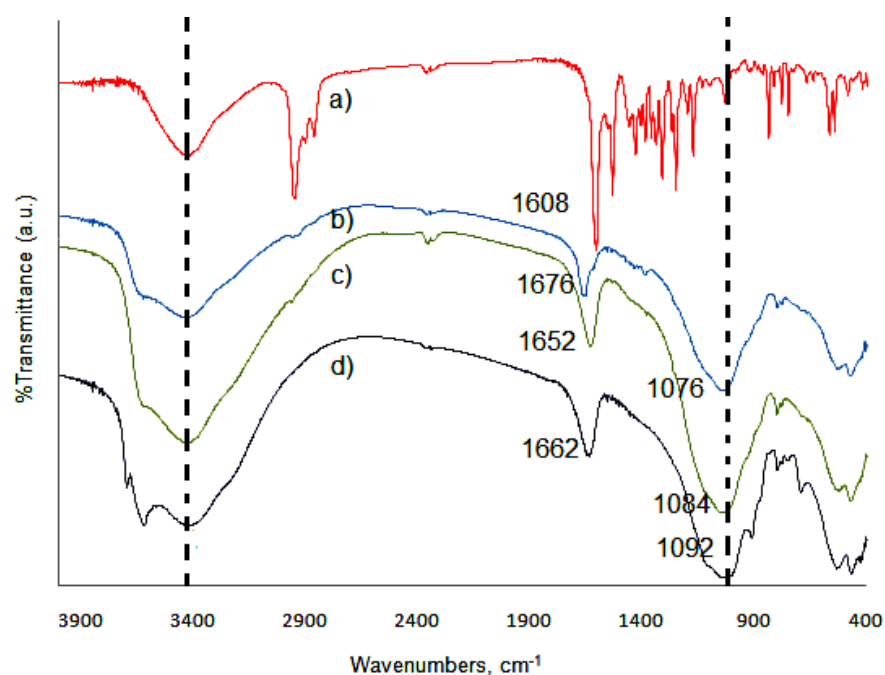
---

<sup>112</sup>CARDOSO, B. y col., Op. cit., p. 299.

Similarmente a los materiales modificados para el complejo tipo SALEN I, se observa una banda ancha asimétrica alrededor de  $3400\text{ cm}^{-1}$  conformada por al menos dos componentes sobrelapados como se indicó para la arcilla de partida, situación que se presenta porque la carga superficial está concentrada en oxígenos involucrados en uniones O-Si-O y por lo tanto los grupos hidroxilo unidos a esos oxígenos absorben cerca de  $3400\text{ cm}^{-1}$  sobrelapando la región de absorción asociada a las uniones de agua aumentando la intensidad del pico a  $3400\text{ cm}^{-1}$ .

Este aumento en la intensidad del pico podría ser relacionado con la presencia de oxocaciones de aluminio en las muestras formando los pilares<sup>113</sup>.

Figura 33. Espectro FTIR de a)  $[Mn(3,5\text{-dtSALHD})Cl]$  b) IIA@Al-BVC c) IIB@Al-BVC d) IIC@Al-BVC



Fuente: ésta investigación

Estas uniones de agua, que en otras palabras corresponden a las vibraciones de tensión del grupo hidroxilo en la misma, presentan un sobretono asignado a la vibración de deformación del agua<sup>114</sup> en  $1638\text{ cm}^{-1}$  que para los materiales modificados aparece desplazado hacia frecuencias más altas cercanamente las mismas en todas las muestras como se observa en la figura 33 disminuyendo su intensidad en comparación con la arcilla de partida como consecuencia de una

<sup>113</sup>DAZA, C.; MORENO, S. y MOLINA, R. Bentonita colombiana modificada con Al-Cu para la oxidación de fenol en medio acuoso diluido. En: Scientia et Technica. Vol. 25 (2004); p. 267.

<sup>114</sup>SALERNO, P., ASENJO, M. and MENDIOROZ, S., Op. cit., 108.

disminución en la cantidad de agua fisisorbida en la red de la arcilla como resultado de la inmovilización del complejo dentro de la estructura cristalina.

De manera preliminar se podría asegurar también que ésta señal corresponde a la vibración de tensión del grupo funcional  $\text{N}=\text{C}$  que para el complejo aparece en  $1608\text{ cm}^{-1}$  no obstante la similitud en el rango con la señal del grupo  $\text{OH}$  del agua hace inapropiado confirmar plenamente la presencia del compuesto de coordinación dentro de la matriz, aunque el desplazamiento de esta señal hacia frecuencias más altas podría atribuirse a que el complejo se encuentra físicamente atrapado dentro de la estructura de la PILC pero con probabilidad de estar ligeramente distorsionado como una consecuencia de las compresiones impuestas por la matriz<sup>115</sup>.

Adicionalmente se observa un desplazamiento del pico en  $1032\text{ cm}^{-1}$  asignado en la arcilla de partida hacia frecuencias más altas:  $1076$ ,  $1084$  y  $1092\text{ cm}^{-1}$  para los sólidos modificados IIA@Al-BVC, IIB@Al-BVC y IIC@Al-BVC respectivamente, que de igual manera como para los materiales respectivos al ligante dtSALEN-Mn(III) se ha relacionado a un cambio en la simetría de la vibración O-Si-O en la superficie quizá asociado a una modificación en el campo eléctrico cercano a los grupos Si debido a la proximidad de más grupos Al cargados positivamente como consecuencia de la pilarización de la arcilla.

Las bandas entre  $910\text{-}840\text{ cm}^{-1}$  asignadas a las vibraciones de tensión del enlace Al-OH y Si-OH y vibraciones de deformación del enlace Si-O en el tetraedro, con respecto a la arcilla de partida, disminuyeron en intensidad con la pilarización pero no son visibles diferencias importantes entre las muestras denotando un grado similar de intercambio. En adjunto a las dos bandas anteriores ya asignadas, en esta región se observa para los métodos modificados otra banda solapada correspondiente a la vibración de deformación fuera del plano del enlace  $\text{C}=\text{H}$  aromático que teóricamente aparece en la región entre  $900\text{-}675\text{ cm}^{-1}$ , confirmando de manera indirecta la presencia del complejo dentro de la matriz arcillosa.

Una serie de bandas de baja intensidad que se observan en el rango de  $1500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  son asignadas probablemente al complejo inmovilizado ya que son bastante similares al complejo libre teniendo en cuenta además que las arcillas no presentan absorción en este rango y que en este caso los materiales IIA@Al-BVC y IIC@Al-BVC son los que presentan bandas de mayor intensidad con respecto al método restante lo que de manera indirecta permite inferir que en éstos dos métodos hay una mayor cantidad de complejo inmovilizado.

Se debe tener en cuenta que los espectros correspondientes a los materiales modificados presentan una combinación de bandas de absorción débiles

---

<sup>115</sup>CUBILLOS, J. and HÖLDERICH, W. Jacobsen's catalyst anchored on Al-MCM-41 and  $\text{NH}_2$  group modified Si-MCM-41 as heterogeneous enantioselective epoxidation catalyst using in situ generated dimethyldioxirane as oxidant. En: Revista Facultad de Ingeniería: Universidad de Antioquia. No. 41 (2007); p. 45.

correspondientes a los complejos tipo SALEN con las muy fuertes absorciones de las arcillas, lo que impide una identificación precisa de cada complejo dentro de la arcilla pero da una idea preliminar del mismo dentro de la matriz porosa.

4.1.3 Espectroscopia RMN. Se llevó a cabo un análisis de cada uno de los ligantes tipo SALEN obtenidos mediante resonancia magnética nuclear  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  y de correlación HMBC, para confirmar la obtención de los mismos, sin embargo no fue posible llevar a cabo el mismo análisis para los complejos respectivos ya que el Mn presente en la esfera de coordinación es diamagnético impidiendo su estudio mediante ésta técnica.

La intensidad de magnetización inducida en una sustancia diamagnética es menor que la producida en el vacío con el mismo campo. El diamagnetismo es el resultado del movimiento inducido en los electrones enlazantes por el campo aplicado; este movimiento (una corriente diamagnética) crea un campo secundario que se opone al campo aplicado. El paramagnetismo (y las corrientes paramagnéticas resultantes) se manifiestan de forma opuesta<sup>116</sup>.

4.1.3.1 Resonancia Magnética Nuclear, RMN  $^{13}\text{C}$ . En la figura 34 se indica el espectro para los ligantes tipo SALEN obtenidos con las asignaciones correspondientes a los carbonos equivalentes presentes en los mismos.

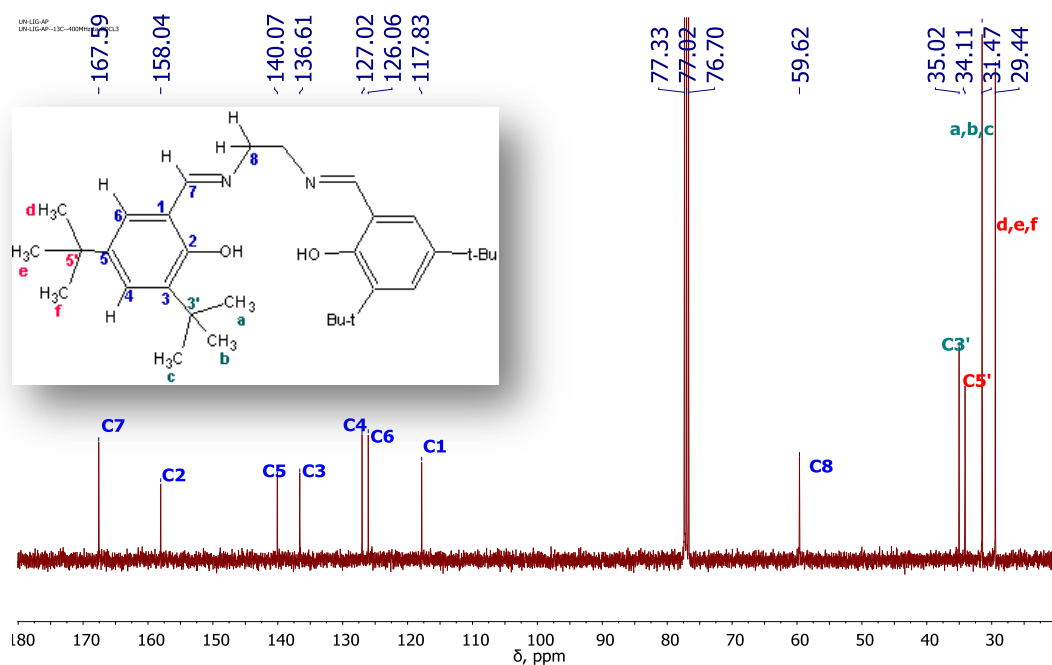
Teniendo en cuenta que para el ligante  $H_2(3,5\text{-dtSALEN})$  existen 12 carbonos equivalentes correspondientes a las doce señales que aparecen en el espectro, en la tabla 4 se indica la asignación de cada una de ellas, además de las observadas para el ligante  $H_2(3,5\text{-dtSALHD})$  para el cuál se asignan dos señales adicionales correspondientes a los dos carbonos equivalentes del ciclohexano (C9 y C10).

---

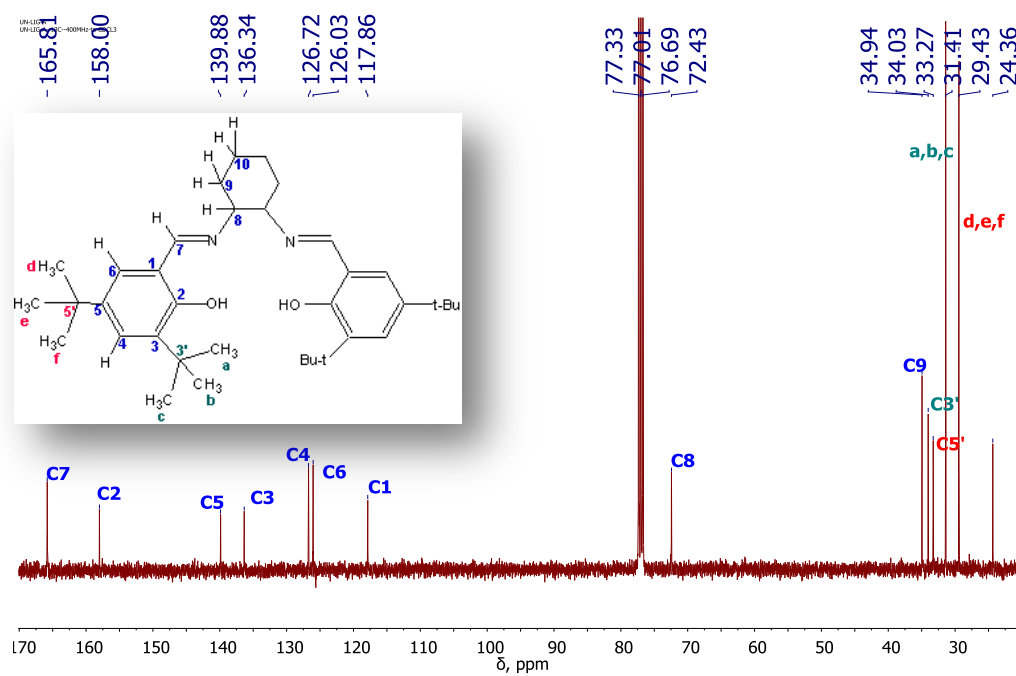
<sup>116</sup>SKOOG, Douglas y LEARY, James, Op. cit., p. 382.

Figura 34. Espectro RMN 13C para el ligante a)  $H_2(3,5\text{-}dtSALEN)$  y b)  $H_2(3,5\text{-}dtSALHD)$

a)



b)



Fuente: ésta investigación

Tabla 4. Desplazamiento químico para los carbonos de los ligantes  $H_2(3,5\text{-}dtSALEN)$  y  $H_2(3,5\text{-}dtSALHD)$  en RMN  $^{13}C$

Ligante $H_2(3,5\text{-}dtSALEN)$		Ligante $H_2(3,5\text{-}dtSALHD)$	
Carbono	$\delta$ (ppm)	Carbono	$\delta$ (ppm)
C7	167.59	C7	165.81
C2	158.04	C2	158.00
C5	140.07	C5	139.88
C3	136.61	C3	136.34
C4	127.02	C4	126.72
C6	126.06	C6	126.03
C1	117.83	C1	117.86
C8	59.62	C8	72.43
C3'	35.02	C3'	34.94
C5'	34.11	C5'	34.03
C (a, b y c)	31.47	C (a, b y c)	33.27
C (d, e y f)	29.44	C (d, e y f)	31.41
		C9	29.43
		C10	24.36

La señal correspondiente a C7 es la que se encuentra más desplazada hacia campo bajo ya que como se observa en la figura 34, éste carbono está unido mediante un doble enlace al nitrógeno formando el grupo imino que genera un efecto de bajo apantallamiento debido al átomo de nitrógeno electronegativo.

La señal de C2 también se encuentra muy desplazada hacia campo bajo por efecto del grupo  $-OH$  y específicamente el efecto de desprotección generado por el átomo muy electronegativo de oxígeno.

Las señales correspondientes a C1, C6, C5, C4 y C3 se encuentran en la región de los carbonos aromáticos (100-160 ppm) ordenadas de acuerdo al ambiente químico en el que se encuentra cada carbono.

En comparación a los dos ligantes se observa que la señal de C8 para el ligante  $H_2(3,5\text{-}dtSALHD)$  aparece más desplazada hacia campo bajo que para  $H_2(3,5\text{-}dtSALEN)$ , esto se debe al efecto del ciclohexano como sustituyente en el  $H_2(3,5\text{-}dtSALHD)$  probablemente por las combinaciones posibles de estados de espín para los metilenos del cicloalcano, si los espines están apareados y alineados con el campo externo, el campo efectivo aplicado es ligeramente mayor generándose un efecto de desapantallamiento que origina un desplazamiento a un campo más bajo.

Adicionalmente se observa la aparición de dos señales en el espectro (b) de la figura 34, de igual manera correspondientes a los dos carbonos equivalentes del

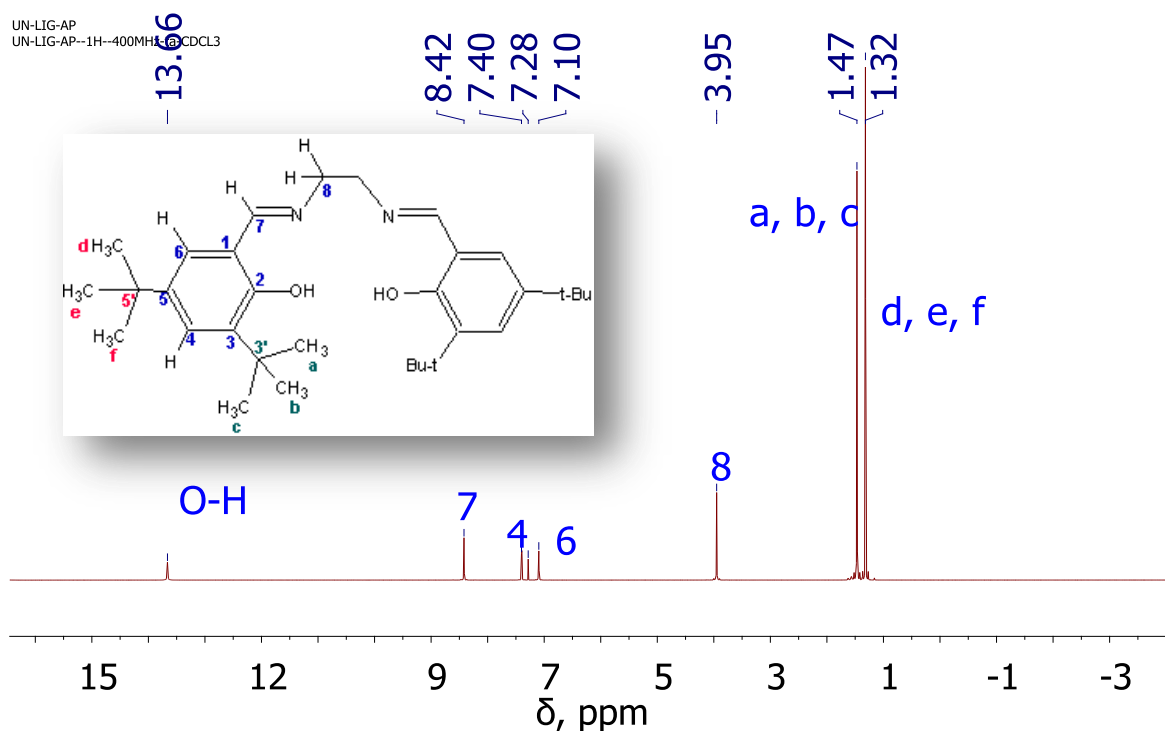
ciclohexano (C9 y C10), sustituyente presente en el puente diimina del ligante  $H_2(3,5\text{-dtSALHD})$ . La presencia de estas dos últimas señales confirma que evidentemente se obtuvieron los ligantes respectivos.

4.1.3.2 Resonancia Magnética Nuclear, RMN  $^1\text{H}$ . Los espectros para los ligantes obtenidos se indican en la figura 35.

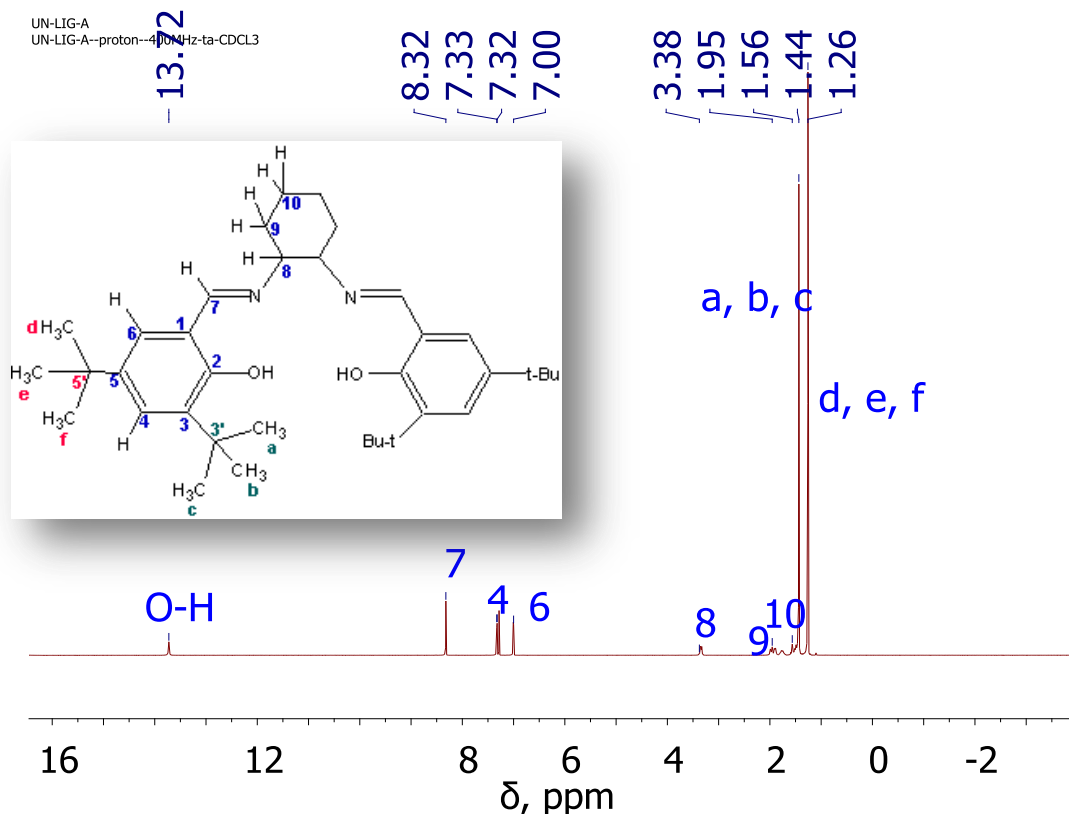
La señal que aparece más desplazada hacia campo bajo para los dos ligantes es la señal correspondiente al protón del grupo OH ya que la densidad electrónica alrededor del protón asociado al oxígeno es baja debido a que este es un átomo muy electronegativo y por lo tanto presenta bajo apantallamiento.

Figura 35. Espectro RMN  $^1\text{H}$  para los ligantes a)  $H_2(3,5\text{-dtSALEN})$  b)  $H_2(3,5\text{-dtSALHD})$

a)



b)



Fuente: ésta investigación

De igual manera que para RMN  $^{13}\text{C}$ , en el espectro del ligante  $H_2(3,5\text{-}dt\text{SALHD})$  se observan dos señales adicionales en comparación con el espectro del ligante  $H_2(3,5\text{-}dt\text{SALEN})$  debido a los protones de los carbonos pertenecientes al sustituyente ciclohexano que se encuentran más desplazados hacia campo bajo que los protones del metilo pertenecientes al grupo ter-butilo, como se observa en la tabla 5, esto se puede probablemente explicar desde los modelos de desdoblamiento espín-espín<sup>117</sup> que involucran que un grupo metilo o metileno puede tener varias posibles combinaciones de espín, en éstas posibles combinaciones los protones se pueden encontrar apareados y alineados contra el campo o apareados y alineados en dirección al campo, en el anillo ciclohexano se presentan mayor número de probabilidades y de acuerdo al espectro se observa que éstas en su mayoría generan un efecto de desapantallamiento, en otras palabras están alineadas en dirección al campo y por lo tanto la señal del ciclohexano se desplaza hacia campo bajo.

<sup>117</sup>Ibid., p. 386-387.



Tabla 5. Desplazamiento químico para los protones de los ligantes  $H_2(3,5-dtSALEN)$  y  $H_2(3,5-dtSALHD)$  en RMN  $^1H$

Ligante $H_2(3,5-dtSALEN)$		Ligante $H_2(3,5-dtSALHD)$	
Protón	$\delta$ (ppm)	Protón	$\delta$ (ppm)
O-H	13.66	O-H	13.72
H7	8.42	H7	8.32
H4	7.40	H4	7.33
H6	7.10	H6	7.01
H8	3.95	H8	3.35
t-Bu	1.47	t-Bu	1.44
t-Bu	1.32	t-Bu	1.26
		H9	1.91
		H10	1.56

La señal de H7 se encuentra desplazada hacia campo bajo para los dos ligantes tipo SALEN obtenidos, debido al efecto del grupo imino el cuál presenta un átomo de carbono unido mediante doble enlace a un átomo de nitrógeno, lo cuál involucra que el apantallamiento en la señal disminuya desplazándola hacia alta frecuencia debido a la electronegatividad del grupo adyacente, en este caso el nitrógeno.

Las señales correspondientes a H4 y H6 corresponden a los hidrógenos aromáticos, la señal de H8 se debe a los hidrógenos del puente diimina, que para el  $H_2(3,5-dtSALHD)$ , debido a la presencia del ciclohexano se encuentran desplazados hacia campo alto.

Los hidrógenos del anillo aromático se observan desplazados ligeramente hacia campo bajo debido al efecto de anisotropía en el anillo aromático. En este caso, el plano del anillo es perpendicular al campo magnético; en ésta posición el campo puede inducir un flujo de electrones  $\pi$  alrededor del anillo (una corriente anular). La consecuencia es similar a la de una bobina; a saber, se produce un campo secundario que actúa oponiéndose al campo aplicado. Sin embargo, este campo secundario ejerce un campo magnético sobre los protones unidos al anillo, este efecto actúa en la dirección del campo. Así los protones aromáticos requieren un campo externo menor para que se produzca la resonancia<sup>118</sup>.

En comparación a los dos ligantes se observa que para el ligante  $H_2(3,5-dtSALHD)$  aparecen dos señales adicionales en 1.91 y 1.56 ppm correspondientes a los hidrógenos H9 y H10, estas señales se deben a los hidrógenos presentes en el sustituyente ciclohexanodiamina y que no están presentes en la etilendiamina,

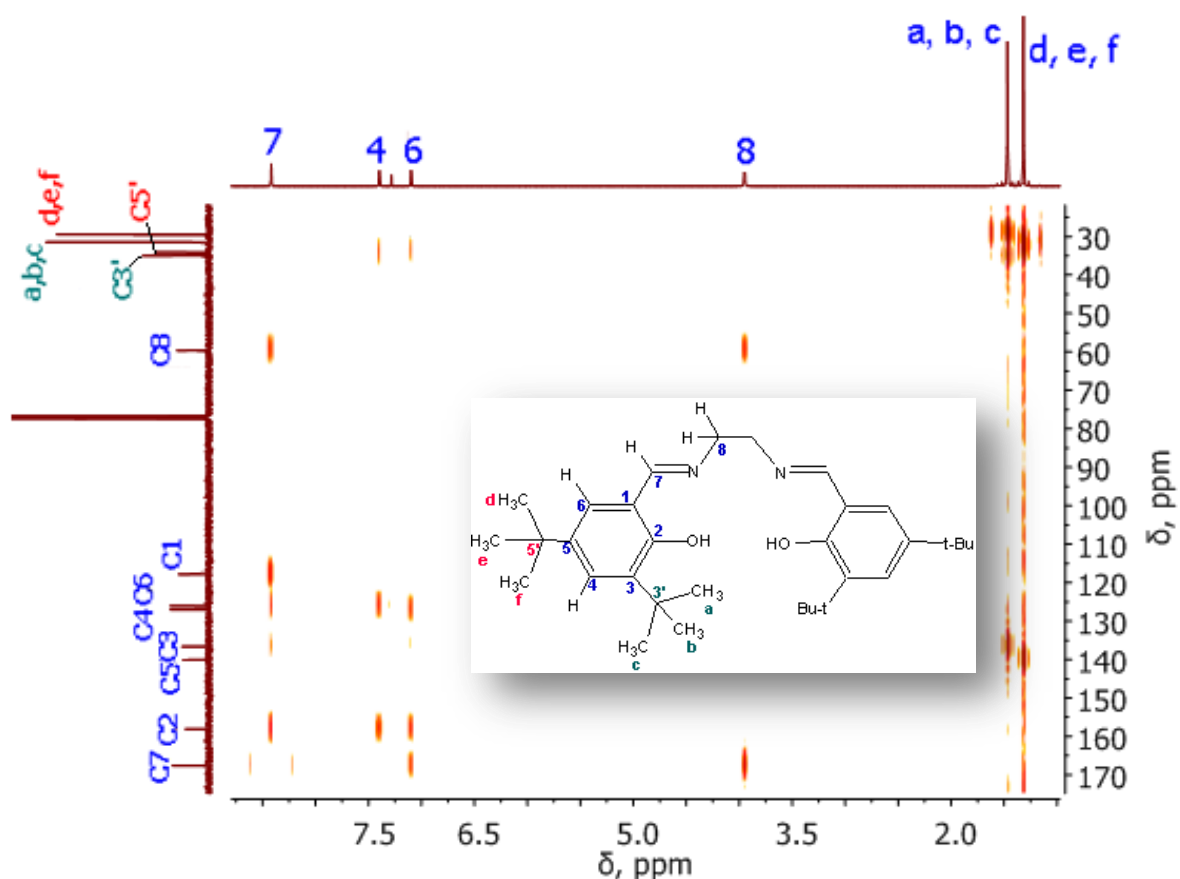
<sup>118</sup>Ibid., p. 383.

de igual manera la aparición de estas dos últimas señales confirma que evidentemente se obtuvieron los ligantes respectivos.

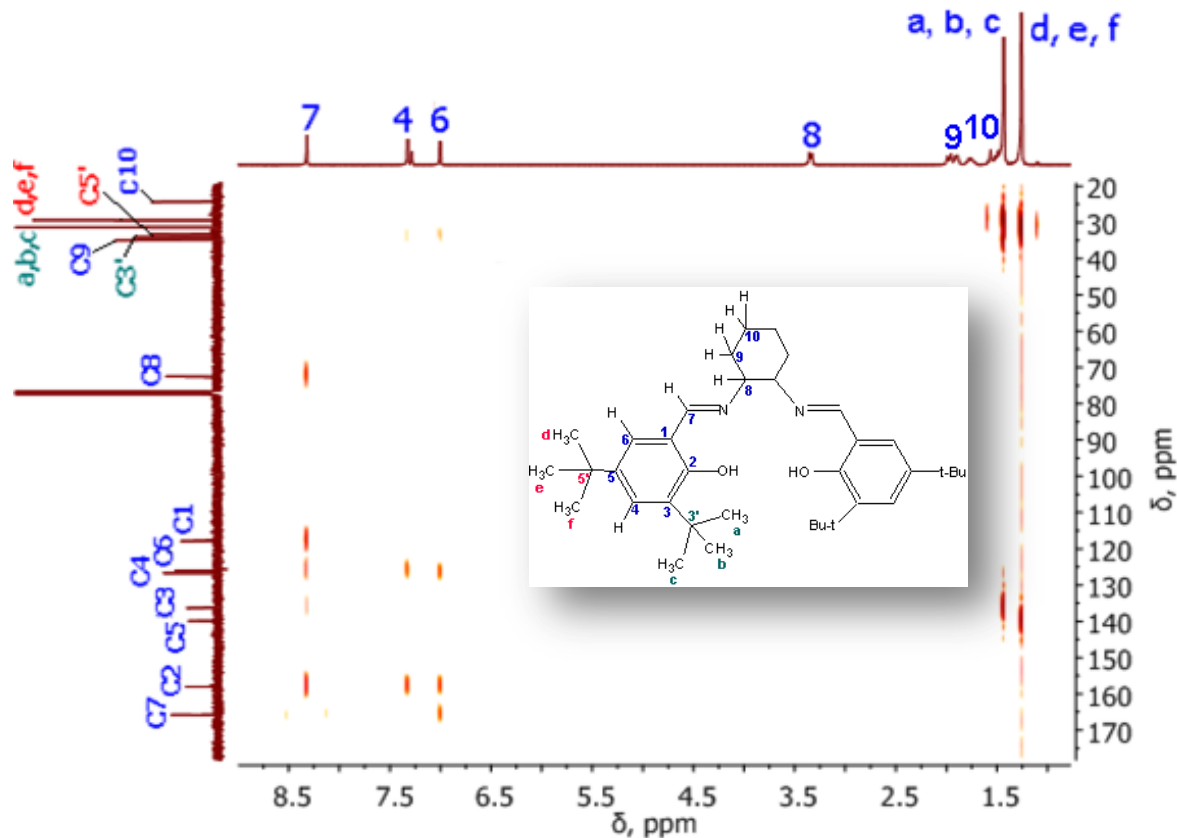
4.1.3.3 Resonancia Magnética Nuclear Bidimensional, HMBC. Para llevar a cabo una asignación más rápida y eficiente de las señales correspondientes a los carbonos y protones equivalentes en cada uno de los ligantes se analizó en primer lugar el espectro HMBC, sin embargo para efectos de análisis éste espectro se muestra a continuación:

Figura 36. Espectro de correlación HMBC para los ligantes a)  $H_2(3,5\text{-}dt\text{SALEN})$  b)  $H_2(3,5\text{-}dt\text{SALHD})$

a)



b)



Fuente: ésta investigación

Para el ligante  $H_2(3,5\text{-dtSAIEN})$  y  $H_2(3,5\text{dtSALHD})$  se observa que el protón H7 acopla con los cuatro carbonos adyacentes a 2 enlaces con C1 y a tres enlaces con los C8, C6 y C2, la señal que aparece partida en dos es característico de un protón que acopla con el carbono que lo contiene (C7) es decir a un enlace.

Los protones correspondientes a H4 y H6 presentan un ambiente químico similar aunque no semejante por ello no son equivalentes, sin embargo tienen acoplamientos muy similares, así:

H4 acopla con C5 y C3 a 2 enlaces ( $^2J$ ), y con C5', C3', C2 y C6 a 3 enlaces ( $^3J$ ), mientras que H6 acopla con C5 y C1 a 2 enlaces ( $^2J$ ), y con C5', C4, C2 y C7 a 3 enlaces ( $^3J$ ), por lo tanto es correcto afirmar que la señal de H4 se encuentra desplazada hacia campo más bajo que la señal de H6 ya que éste último presenta el acoplamiento con el C7 que está ausente en H4.

Finalmente los protones a, b, c y d, e, f pertenecientes a los grupos ter-butilo, que aparecen como dos señales consecutivas, de similar intensidad presentan acoplamiento con C3' y C5' a 2 enlaces ( $^2J$ ) y con C3 y C5 a 3 enlaces ( $^3J$ ) donde

se observa que la señal correspondiente a C5' y los protones correspondientes aparece más desplazada hacia campo bajo por el efecto de desprotección que genera el grupo imino.

La diferencia significativa entre los dos ligantes tipo SALEN es el acoplamiento con respecto al H8 con el C8 y C7 (figura 36) que no se observa para el ligante H<sub>2</sub>(3,5-dtSALHD) debido a la presencia del anillo ciclohexano ya que probablemente la existencia de los grupos metileno en combinación con el metileno del C8 pueden generar una combinación de espín que genere un campo opuesto al campo externo.

#### 4.2. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LOS MATERIALES MODIFICADOS

4.2.1 Análisis Químico Elemental. La composición química de las muestras, tanto de la bentonita natural como de los materiales modificados, fue determinada por espectrofotometría de absorción atómica (AA), así mediante ésta técnica se estableció también la proporción del metal de interés finalmente estabilizado sobre los sólidos luego de la modificación, como se indica en la tabla 6

Tabla 6. Análisis químico elemental por EAA para los sólidos de partida y modificados (%p/p)

<i>Muestra</i>	<i>Fe</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Si</i>	<i>K</i>	<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>Eficiencia de Inserción Mn (%)</i>
BVC	2,93	0,154	0,349	26,8	0,124	3,79	0,0251	-----
Al-BVC	1,25	0,0299	0,350	22,9	0,035	4,86	0,0388	-----
IA@Al-BVC*	2,35	0,0321	0,265	22,8	0,082	5,41	1,89	68,8
IB@Al-BVC	2,45	0,0209	0,207	24,9	0,056	5,96	2,40	87,4
IC@Al-BVC	2,93	0,0175	0,107	23,9	0,116	6,77	2,52	91,7
IIA@Al-BVC	2,76	0,0332	0,454	23,3	0,196	11,95	2,11	76,8
IIB@Al-BVC	3,17	0,0242	0,206	22,1	0,090	7,03	2,53	92,1
IIC@Al-BVC	2,85	0,0175	0,350	19,6	1,973	18,9	2,22	80,8

\*I: [Mn(3,5-dtSALEN)Cl] II: [Mn(3,5-dtSALHD)Cl]

<sup>a</sup> El contenido de Mn en mg/L se calculó:  $\frac{(Lec\ equipo * V_{final})}{g\ muestra} * FD$

<sup>b</sup> La eficiencia de inserción se calculó:  $\frac{\% Mn\ obtenido\ por\ AAS}{\% Mn\ inicial} * 100$

Cabe destacar que el empleo de tres estrategias de inmovilización de cada complejo tipo SALEN dentro de la bentonita de partida, se realizó con el fin de obtener la mejor vía de síntesis en la heterogenización, teniendo en cuenta que el sólido que presente una mayor proporción de Mn estabilizado da una idea preliminar acerca de la metodología más adecuada en cuanto a la inserción del metal en materiales tipo arcilla pilarizada y/o expandida, preferiblemente de

manera específica en la región interlaminar del aluminosilicato, idea que se confirma en conjunto con las otras técnicas de caracterización fisicoquímica encontrando así un método de inmovilización que permita mejorar la eficiencia de inserción respecto a lo que se ha alcanzado en la literatura aplicando el método de preparación convencional por medio de soluciones mixtas Al/Mn cohidrolizadas o impregnación húmeda de materiales previamente pilarizados.

La composición de la arcilla de partida muestra valores comparables con los reportados en otros estudios para fases tipo esmectita<sup>119,120</sup>. La cantidad de Si en los sólidos modificados respecto al material de partida no presenta una variación significativa debido a que este elemento se encuentra dentro de la estructura laminar y por lo tanto el proceso de modificación no afecta su proporción dentro de la bentonita. Por otra parte la presencia de Fe y Mg en el material de partida BVC se explica porque en la estructura laminar estos metales pueden sustituir isomórficamente a Si y Al respectivamente, por ello no presentan cambios significativos en los materiales modificados y sus porcentajes máxicos son bajos. Respecto a Ca y K están presentes en la arcilla natural como cationes intercambiables en la interlámina en bajas proporciones, y mediante el proceso de intercalación pueden ser sustituidos por policationes de Al o complejos tipo SALEN-Mn.

De la tabla 6 se puede observar que los sólidos modificados por pilarización/encapsulación simultáneas de complejos tipo SALEN sobre la arcilla de partida (B y C) presentan porcentajes de inserción de Mn más altos respecto a los dos sólidos modificados por adsorción directa de complejos tipo SALEN sobre la arcilla previamente pilarizada con aluminio (A).

En cuanto al método B se podría afirmar que su alto porcentaje de inserción se debe probablemente al proceso de intercambio con Mn antes del tratamiento con el ligante, lo cual permite suponer que la compensación de la carga interlaminar residual de la arcilla con el metal haya sido prácticamente cuantitativa, estabilizándose éste al final de la calcinación en su mayor proporción, independiente de la formación exitosa o no del complejo metálico en la interlámina; otro factor que apoya esta explicación es la cercanía entre los valores de porcentaje de inserción encontrados para el otro sólido obtenido por éste método, lo cual infiere que en los dos casos la cantidad de Mn estabilizado al final del tratamiento depende más de la proporción de carga interlaminar disponible para ser compensada que de los demás factores como el tamaño del ligante y la temperatura de tratamiento.

Además de las variables que comúnmente afectan el proceso de intercambio iónico, como son la temperatura, la concentración de la solución, el tipo de iones,

---

<sup>119</sup>GIL, A.; VICENTE, M. and GANDÍA, L., Op. cit., p. 119.

<sup>120</sup>MARTINEZ-ORTIZ, M. y col. Catalytic hydrotreating of heavy vacuum gas oil on Al- and Ti-pillared clays prepared by conventional and microwave irradiation methods. En: Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 58 (2003); p. 76.

entre otros. Existe una marcada influencia de la naturaleza de la arcilla en cuanto a sus características de capacidad de intercambio catiónico y de expansibilidad sobre la modificación vía polimerización con polímeros voluminosos. Son precisamente tales características las que permiten explicar una mayor eficiencia en el proceso de intercambio iónico/pilarización sobre la arcilla modificada por el Método B.

En cuanto al Método C, como se observa en la tabla es el método de heterogenización que presenta el mayor contenido de Mn y por lo tanto el más eficiente en cuanto a inserción del metal, probablemente porque al llevar a cabo los procesos de pilarización/inmovilización simultáneos, el complejo tiene una mayor facilidad para entrar en el material poroso ya que su acceso no se ve afectado por una estructura rígida como son los pilares en la arcilla que lo obligan a distorsionarse o comprimirse como en los otros métodos, de tal manera que su entrada involucra también un aumento en la dispersión de los pilares de la bentonita, no obstante sería inapropiado descartar la idea que el complejo tipo SALEN no se encuentre localizado preferencialmente dentro de la estructura sino que se encuentre esparcido casi homogéneamente en la superficie.

Por su parte los sólidos modificados empleando el método A aunque presentan porcentajes de inserción de manganeso menores en comparación a los obtenidos por los métodos B y C, estos valores se encuentran dentro de un rango aceptable y significativamente mayor en comparación al reportado en la literatura.

**4.2.2 Capacidad de Intercambio Catiónico.** Los minerales arcillosos tienen la propiedad de intercambiar ciertos aniones y cationes reteniéndolos de manera reversible, por lo cual al tratar el sólido con iones en solución acuosa, tiene lugar el intercambio generalmente estequiométrico sin afectar la estructura del empaquetamiento aluminosilíceo, por lo tanto la CIC determina los cationes intercambiables que son adsorbidos reversiblemente por unidad de masa del material y se expresa en meq/100g.

Por lo tanto la capacidad de intercambio catiónico (CIC) se la emplea como una variable determinante del proceso de modificación ya que al disminuir su valor se evidencia que disminuye la cantidad de iones intercambiables como consecuencia de los procesos de pilarización/encapsulación.

El porcentaje de carga compensada (%CC) es una medida de la disminución de la CIC debido a las especies que pasan a ocupar posiciones de intercambio y que están fuertemente enlazadas principalmente en el espacio interlaminar de la arcilla<sup>121</sup>.

---

<sup>121</sup>POVEDA, L. Estudio comparativo del efecto de delaminación Vs. Pilarización de una esmectita, sobre su potencial catalítico. [en línea]. Universidad Nacional de Colombia, [citado, 10 septiembre 2010]. Disponible en Internet: URL: <http://www.ciencias.unal.edu.co/images/publicaciones/descargas/leydipoveda.pdf>

La determinación de la Capacidad de intercambio catiónico residual, es decir después de la modificación, es un indicativo del grado de modificación alcanzado.

Los resultados obtenidos tanto para el material de partida como para los sólidos modificados se indican en la tabla 7.

Como se indica en la tabla 7, la CIC de la arcilla natural claramente se encuentra en el intervalo característico de las montmorillonitas (70 - 130 meq./100g) y es un indicativo de que la arcilla BVC posee un buen potencial para su modificación mediante un proceso de intercalación. Los menores valores de CIC de todos los sólidos modificados respecto al de partida, confirman que los cationes intercambiables presentes en la arcilla natural fueron parcialmente sustituidos por el metal activo, algo observado también antes con el análisis químico elemental.

El valor de CIC correspondiente a la arcilla de partida comparado con el obtenido para los materiales de partida que se registra en la tabla como fracción de carga compensada (%CC) permite estimar cuantitativamente la fijación de los metales modificantes por efecto del intercambio catiónico así como también hacer correlaciones interesantes con el análisis químico elemental.

Tabla 7. Capacidad de intercambio catiónico (CIC) y porcentaje de carga compensada (%CC) para los sólidos de partida y modificados

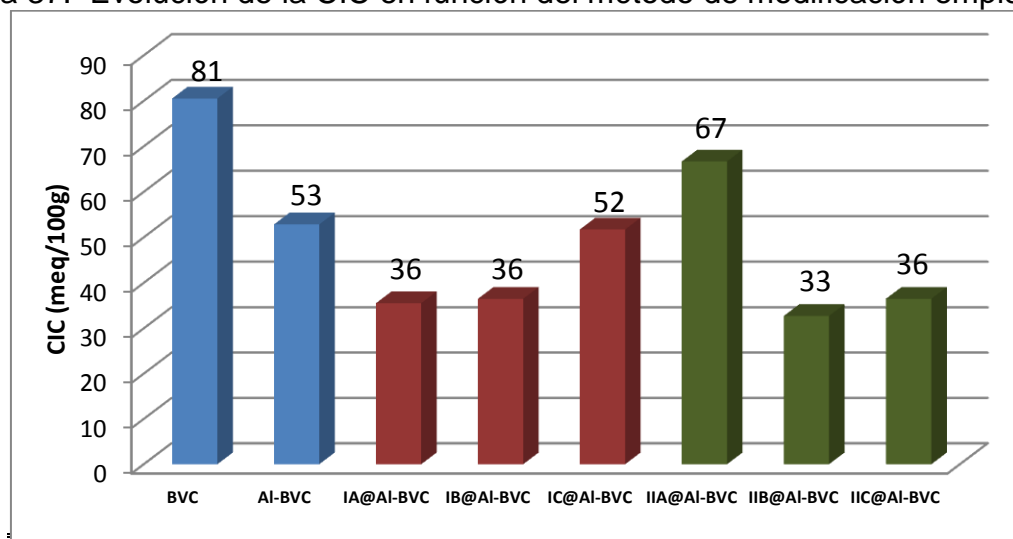
Sólido	CIC (Meq NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /100g )	Fracción de carga compensada (%) <sup>a</sup>
Bentonita Natural	81	----
Al-BVC	53	34
IA@Al-BVC*	36	56
IB@Al-BVC	36	56
IC@Al-BVC	52	36
IIA@Al-BVC	51	37
IIB@Al-BVC	33	59
IIC@Al-BVC	36	55

\*I: [Mn(3,5-dtSALEN)Cl] II: [Mn(3,5-dtSALHD)Cl]

$$^a \left( \frac{CIC_{partida} - CIC_{modificada}}{CIC_{partida}} \right) * 100$$

Se puede observar claramente, que para el material IA@Al-BVC se presenta un mayor porcentaje de carga compensada en relación a IB@Al-BVC y IC@Al-BVC, a pesar de que éste fijo cantidades menores de Mn en comparación a los otros dos; esto posiblemente se debe a la intercalación en el primer caso, de polioxocaciones de aluminio de mayor estabilidad capaces de compensar más eficientemente la carga interlamina del material parental.

Figura 37. Evolución de la CIC en función del método de modificación empleado



Fuente: ésta investigación

En cuanto a los materiales obtenidos para el complejo tipo II se puede observar que de igual manera como se estableció en la caracterización por análisis químico, que los sólidos IIB@AI-BVC y IIC@AI-BVC presentan mayor porcentaje de carga compensada. Esto podría estar relacionado con la inestabilidad en los pilares de Al que genera la presencia aún de pequeñas cantidades de Mn durante la fase de calcinación, documentada por Cardoso y *col.*<sup>122</sup> para la cointercalación Al/Mn; sin embargo, a la fecha no es clara la relación existente entre la uniformidad estructural, el tamaño y la estabilidad térmica de los pilares estabilizados, sobre la eficiencia que estos tienen para compensar la carga interlaminar del aluminosilicato original, en la preparación de PILCs.

Es posible que la estabilización de Mn en la región interlaminar del material sea más específica en el caso de los materiales para el método B que para el método C, dada la dificultad que supone la migración del complejo en el primer caso.

De lo anterior y teniendo en cuenta que los porcentajes de carga compensada así como la capacidad de intercambio catiónico no varían de manera significativa entre las muestras se puede afirmar que se llevó a cabo un eficiente proceso de pilarización e inmovilización aunque contando con mejores resultados para los sólidos IA y IB@AI-BVC en el caso directo del complejo dtSALEN-Mn(III) y para el complejo dtSALHD-Mn(III) el sólido IIB@AI-BVC aunque éste último combina un alto porcentaje de inserción de Mn y de fracción de carga compensada, lo cual se puede observar de manera más clara en la figura 37.

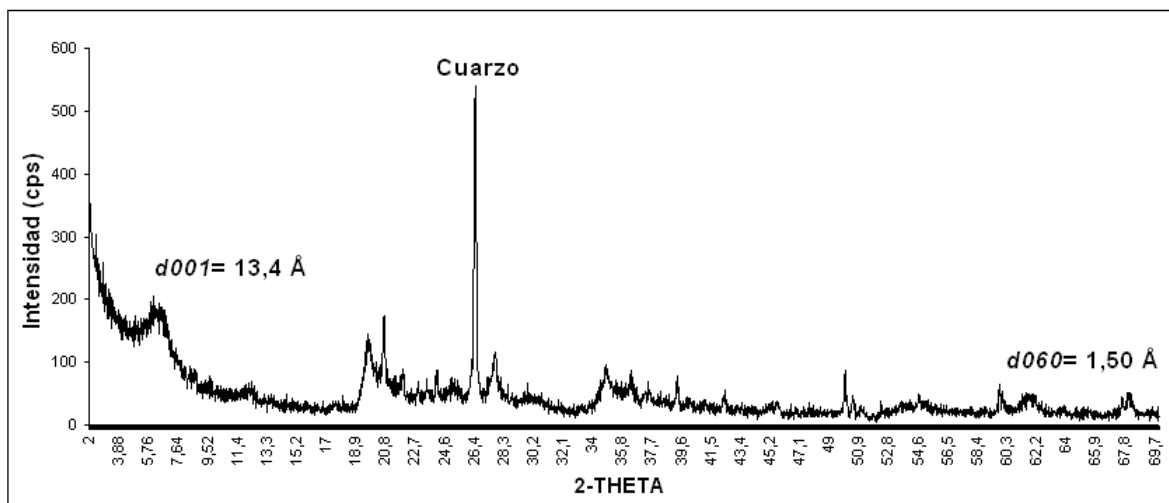
<sup>122</sup>CARDOSO, B. y *col.*, Op. cit., p. 299.



4.2.3 Difracción de Rayos X. En nuestro estudio, el patrón de difracción en polvo de la arcilla cruda fue comparado con los de fases cristalinas similares que se encuentran referenciadas, permitiendo identificar el material desde el punto de vista mineralógico y estructural. Entretanto, mediante el análisis de los materiales modificados fue posible hacer un seguimiento rápido a los efectos que tuvo la modificación en cada caso, sobre el espaciado basal de la fracción esmectita presente en el material de partida.

En la figura 38 se ilustra el difractograma de la arcilla BVC donde se observa una reflexión a  $6,62^\circ 2\theta$  ( $13,38\text{\AA}$ ) correspondiente al espaciado basal  $d_{001}$  característico de una fase tipo esmectita con cationes de compensación en estado hidratado, y una reflexión a  $26,5^\circ 2\theta$  ( $3,36\text{\AA}$ ) que es la señal típica del  $\text{SiO}_2$  en su fase cuarzo, como contaminante comúnmente encontrado acompañando aluminosilicatos de origen natural<sup>123</sup>.

Figura 38. DRX-polvo bentonita del Valle del Cauca BVC



Fuente: ésta investigación

La reflexión observada en  $61,96^\circ 2\theta$  ( $1,50\text{\AA}$ ), se puede asignar al  $d_{060}$  y es característica de un filosilicato tipo dioctaédrico, ya que la presencia de sitios de coordinación vacíos en la capa octaédrica trae como consecuencia una contracción del parámetro cristalográfico  $b$  con respecto a los materiales trioctaédricos que presentan distancias entre  $1,52\text{\AA}$  ( $60,89^\circ 2\theta$ ) y  $1,54\text{\AA}$  ( $60,02^\circ 2\theta$ ), caso en el cual aproximadamente la totalidad de los sitios en esta capa se encuentran ocupados<sup>124</sup>. Aunque se llevó a cabo un procedimiento para depurar el

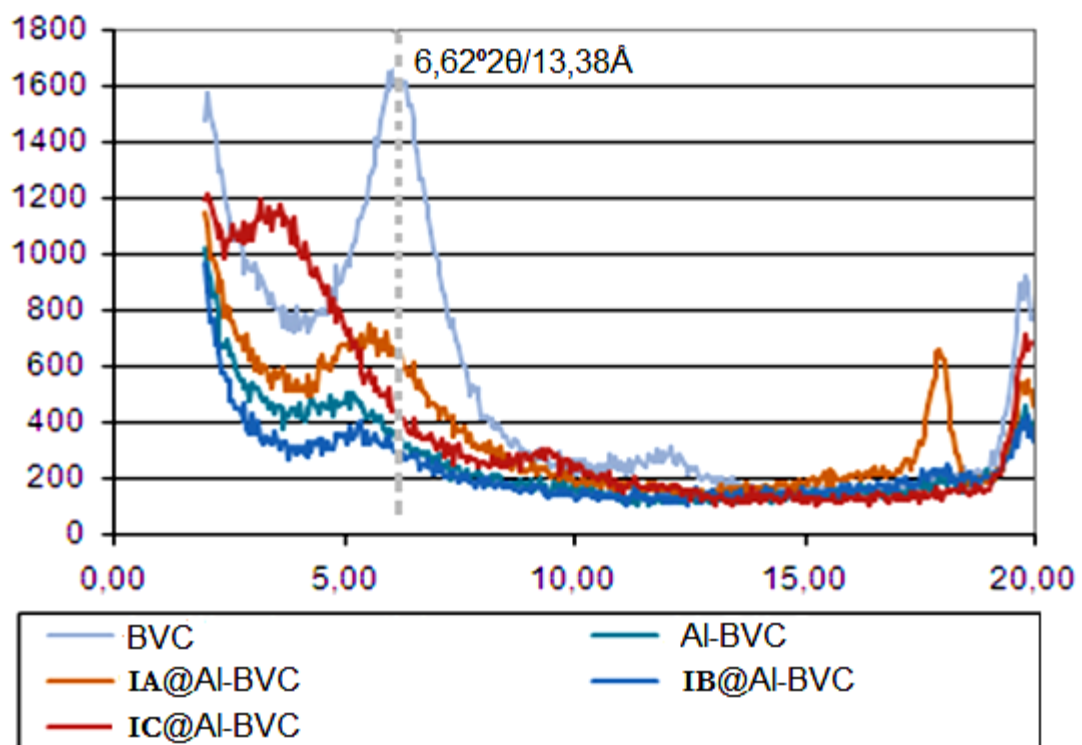
<sup>123</sup>KLOPPROGGE, J. y col. Characterisation and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia). En: Applied Clay Science. Vol. 20 (2002); p. 159.

<sup>124</sup>KHALAF, H.; BOURAS, O. and PERRICHON, V. Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite. En: Microporous Materials. Vol. 8 (1997); p. 144.

material de partida por tamaño de partícula, se puede observar que este tratamiento no permitió retirar una cantidad importante de cuarzo como impureza, y posiblemente tampoco otras fases contaminantes, lo cual necesariamente disminuye la calidad de los difractogramas a obtener, así como la claridad de la señal  $d_{001}$  correspondiente al espaciado basal de la esmectita, aplicando la metodología de polvo cristalino.

El desplazamiento de la reflexión  $d_{001}$  obtenida por DRX en polvo hacia ángulos más bajos, es una evidencia directa de la expansión de una esmectita en su dirección cristalográfica  $c$ . En los sólidos de la figura 39, los difractogramas obtenidos evidencian una mejor intercalación para el material modificado por el método C que involucra una intercalación/encapsulación simultáneas de los complejos tipo SALEN sobre las arcillas crudas probablemente por las mismas razones que se tuvieron en cuenta anteriormente, en donde se manifiesta una posible intervención del complejo en la dispersión de los pilares de la arcilla al llevarse a cabo un proceso de cointercalación de Mn.

Figura 39. DRX-polvo de los materiales modificados para el complejo  $[Mn(3,5-dtSALEN)Cl]$  respecto al material de partida

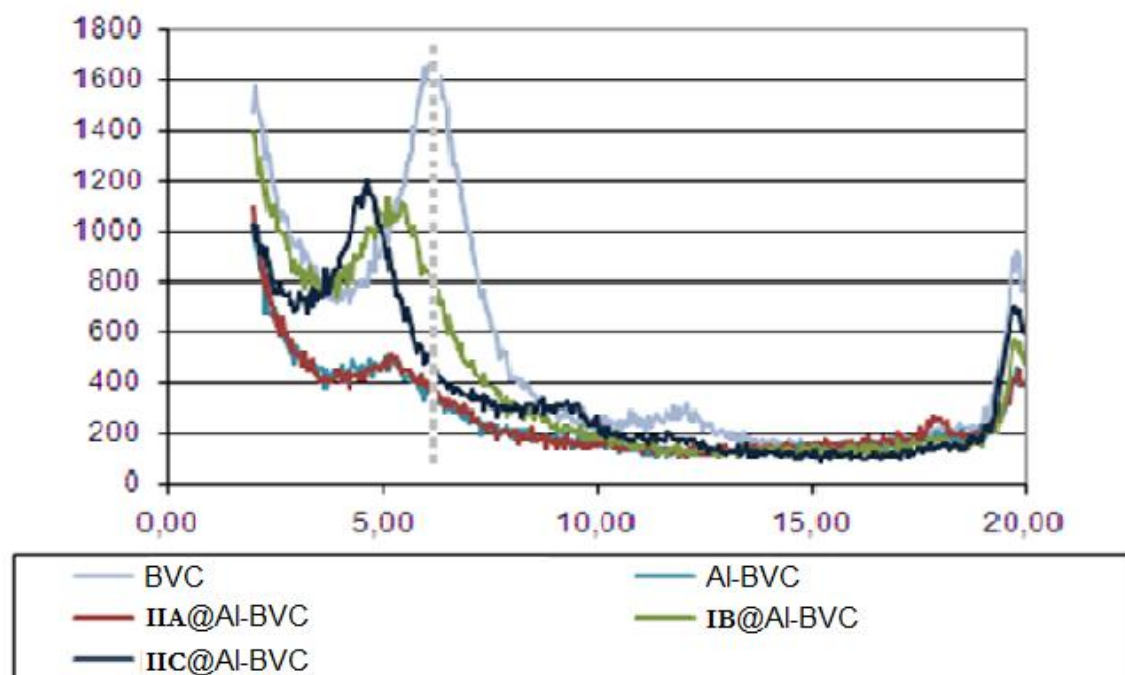


Fuente: ésta investigación

En cuanto al material IA@Al-BVC, en donde el método de modificación involucrado consiste en una adsorción directa de los complejos tipo SALEN sobre la arcilla previamente pilarizada con Al, se obtuvo el menor desplazamiento de la reflexión  $d_{001}$  como evidencia de que no se llevó a cabo una eficiente expansión en la arcilla. Esto se puede atribuir a la obtención de un material parcialmente expandido y a la delaminación también parcial de la fase esmectita<sup>125</sup>. Por su parte el sólido IB@Al-BVC presenta un desplazamiento similar al observado para la arcilla pilarizada (Al-BVC) esto implica que al llevarse a cabo la formación in situ del complejo dentro de la estructura laminar no se presenta una expansión adicional a la ya presente por efecto de la pilarización.

Por otro lado, en la figura 40, se muestra el difractograma correspondiente a los sólidos modificados para el complejo  $[Mn(3,5\text{-}dtSALHD)Cl]$ , en donde se confirma lo sugerido por el análisis elemental y la CIC, poniendo de manifiesto que el sólido obtenido a través del método C es el que presenta la mayor cantidad de Mn inmovilizado haciendo parte del complejo y que éste se encuentre muy probablemente en el espacio interlaminar de la arcilla y no en la superficie de la misma.

Figura 40. DRX-polvo de los materiales modificados para el complejo  $[Mn(3,5\text{-}dtSALHD)Cl]$  respecto al material de partida



Fuente: ésta investigación

<sup>125</sup>BELVER, C.; BAÑARES-MUÑOZ, M and VICENTE, M. Fe-saponite pillared and impregnated catalysts I. Preparation and characterization. En: Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 50 (2004); p. 105.

De igual manera se observa un corrimiento de la señal correspondiente al espaciado basal  $d_{001}$  para todos los sólidos modificados involucrando la arcilla pilarizada (Al-PILC), sin embargo es para el material IC@Al-BVC para el único que se observa un desplazamiento adicional en comparación a la Al-BVC, lo que involucra que probablemente en éste material la encapsulación del complejo generó una expansión adicional a la ya realizada por los pilares de Al.

Este resultado confirma los planteamientos realizados para la CIC y el análisis químico elemental, donde se establece que se logra fijar una cantidad significativa de Mn y al parecer la integridad del complejo se preserva durante el proceso de intercalación, sin afectar significativamente la estructura de los policationes de Al ni la forma en cómo estos se localizan en la interlámina de la arcilla, sino al contrario contribuye a una mayor expansión en el espaciado basal de la arcilla.

Acorde con lo observado por Cardoso y col.<sup>126</sup>, la presencia de Mn en los sólidos IA y IB@Al-BVC no disminuye marcadamente el espaciado basal de los materiales obtenidos respecto al modificado solo con Al, no obstante la presencia de picos muy anchos en todos los casos indica que la inmovilización del complejo no afecta drásticamente la estabilidad térmica de los pilares.

#### 4.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS MATERIALES OBTENIDOS EN LA REACCIÓN DE EPOXIDACIÓN DE CICLOHEXENO

La síntesis de epóxidos, mediante una reacción de oxidación selectiva y controlada, ha recibido gran atención en los últimos años ya que permite la obtención de una gran variedad de intermediarios versátiles en múltiples reacciones de interés industrial. Las investigaciones se han orientado en la búsqueda de rutas para la preparación de epóxidos bajo condiciones óptimas de reacción, así como la obtención de los mismos enantioméricamente puros y con un alto rendimiento.

Por lo tanto debido al gran interés que suscita encontrar un proceso idóneo para realizar reacciones de epoxidación en el presente trabajo se evaluó la actividad catalítica de los dos complejos sintetizados tipo SALEN-Mn(III) operando en fase homogénea así como de los nuevos materiales modificados vía pilarización/encapsulación, en la epoxidación de ciclohexeno usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante, a presión ambiental y temperatura de ebullición del sistema, los resultados se resumen en la tabla 8.

---

<sup>126</sup> CARDOSO, B. y col., Op. cit., p.300-301.

Tabla 8. Epoxidación de Ciclohexeno catalizada por los complejos I y II operando en fase homogénea y los respectivos materiales inmovilizados.

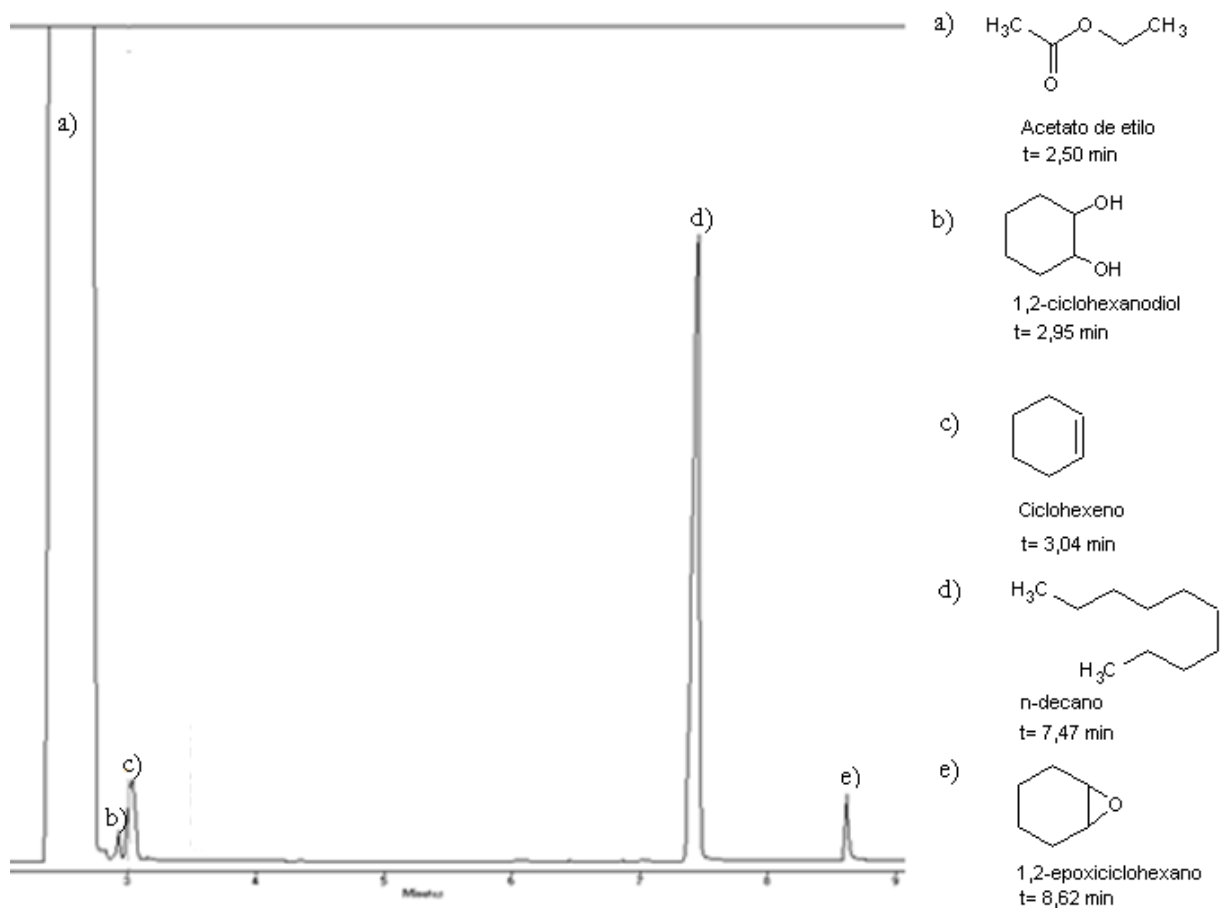
Catalizador	%Conversión <sup>a</sup>	%Rendimiento <sup>a,b</sup>	%Selectividad <sup>a,c</sup>
BVC	7,7	----	----
Al-BVC	6,4	----	----
[Mn(3,5-dtSALEN)Cl]	86,98	85,70	98,53
[Mn(3,5-dtSALHD)Cl]	90,14	89,37	99,15
IA@Al-BVC	59,48	58,18	97,81
IB@Al-BVC	69,26	65,91	95,16
IC@Al-BVC	79,21	76,95	97,15
IIA@Al-BVC	65,72	64,33	97,89
IIB@Al-BVC	72,17	71,11	98,48
IIC@Al-BVC	82,14	79,43	96,70

<sup>a</sup> Determinado por GC – FID mediante Estándar interno (n – decano)

<sup>b</sup> %R = (%C x %S) x 100

<sup>c</sup>  $[A_{\text{epóxido}} / (A_{\text{epóxido}} + \sum A_{\text{otros productos de reacción}})] \times 100$

Figura 41. Cromatograma obtenido tras el seguimiento de las muestras en la epoxidación de ciclohexeno a 6 h de reacción para IIC@Al-BVC



La identificación y cuantificación de los productos de reacción, así como también el cálculo de los parámetros mencionados en la anterior tabla para cada uno de los sistemas catalíticos se llevó a cabo teniendo en cuenta los cromatogramas que se indican en el anexo B, de tal manera que en la figura 41 solamente se observa el cromatograma obtenido para el sólido que presentó los mayores porcentajes de conversión del alqueno y rendimiento del epóxido con los respectivos tiempos de retención para el sustrato y los productos obtenidos y en la tabla 9 se observa los tiempos de retención encontrados para los compuestos involucrados en la reacción de interés para una mezcla estándar.

En este cromatograma se observa la presencia de un pico que aparece a un tiempo de retención menor que el ciclohexeno y que corresponde muy probablemente a 1,2-hexanodiol, compuesto que se forma como subproducto en este tipo de reacciones por la apertura del anillo en el epóxido.

Tabla 9. Tiempo de retención para los compuestos involucrados en la reacción de epoxidación de ciclohexeno para la mezcla estándar.

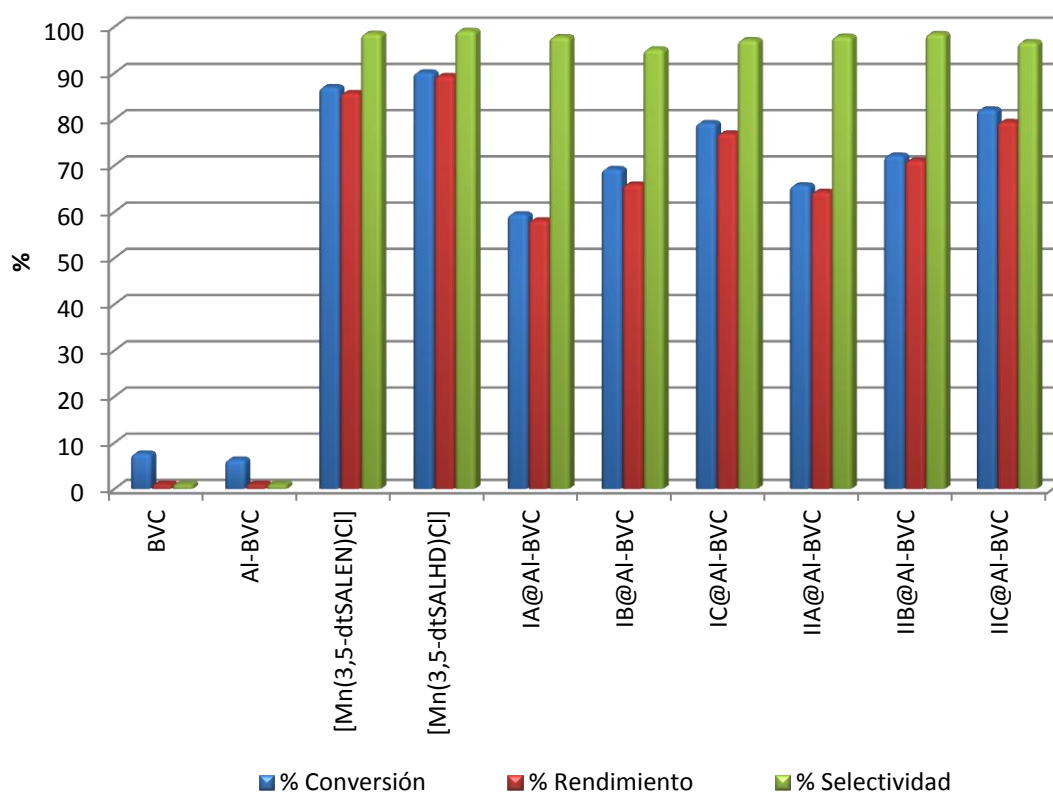
Tiempo de retención (minutos)	Compuesto
2,50	Acetato de etilo
3,07	Ciclohexeno
7,58	n-decano
8,78	1,2-epoxyciclohexano

Comparados con la parte homogénea, los catalizadores, **IC** y **IIC@Al-BVC**, preparados por el método que involucra procesos de pilarización/encapsulación simultáneos (Método C) muestran similar conversión de ciclohexeno, mientras que los sólidos preparados por el Método A que involucra la adsorción directa del complejo sobre la arcilla previamente pilarizada con Al presentan valores más bajos de rendimiento de epóxido y conversión del alqueno que los encontrados para los complejos operando en fase homogénea, probablemente porque éstos compuestos de coordinación al ser inmovilizados por la metodología correspondiente quedan adsorbidos en la superficie y son más fácilmente lixiviados en el medio de reacción lo cual se ve reflejado en su actividad catalítica.

La misma tendencia se observa para los catalizadores en cuanto al porcentaje de rendimiento del epóxido obtenido, evidenciando mejores resultados para los sólidos modificados por el Método C (ver figura 41) y de igual manera por el Método B que involucra la formación in situ del complejo dentro de la arcilla pilarizada en relación a los obtenidos mediante la modificación denotada como método A.

Estos resultados concuerdan con estudios previos<sup>127</sup> concernientes a catalizadores tipo SALEN-Mn(III) inmovilizados en arcillas pilarizadas, donde se encontró que procesos de formación in situ del complejo evidencian mayores porcentajes de conversión de estireno con alta selectividad hacia el epóxido, lo anterior teniendo en cuenta que en este trabajo se encontraron porcentajes en cuanto a la conversión de ciclohexeno y selectividad hacia el epóxido mayores a los referenciados en este reporte poniendo de manifiesto que los complejos escogidos han sido inmovilizados dentro del soporte y no se han visto afectados en sus propiedades catalíticas tras esta modificación.

Figura 42. Porcentaje de C (conversión), R (rendimiento) y S (selectividad) para los sólidos modificados y los complejos tipo SALEN-Mn (III).



En general todos los catalizadores heterogéneos evidencian una alta selectividad hacia el epóxido de ciclohexeno probablemente por la presencia de los pilares en la estructura del aluminosilicato lo cuál estabiliza el complejo así como también impide la formación de dímeros inactivos que van en detrimento de su actividad catalítica.

<sup>127</sup> KUZ'NIARSKA-BIERNACKA, I.; SILVA, A.; FERREIRA, R.; CARVALHO, A.; PIRES, J.; CARVALHO, M.; FREIRE, C and DE CASTRO, B. En: New Journal Chemical. Vol. 28 (2004); p. 853 CITADO EN CARDOSO

Por otro lado también se observa que la arcilla pilarizada, Al-BVC, así como la arcilla natural, BVC, son inactivas hacia la conversión de ciclohexeno sin embargo se detecta un pequeño porcentaje de conversión, lo cual se puede explicar por su acidez, responsable muy probablemente de la formación de otros subproductos e inclusive de inducir el epóxido del ciclohexeno hacia la apertura del anillo.

Kuz'niarska-biernacka y col.<sup>128</sup> han reportado porcentajes de conversión de 2-33% para el epóxido con %S de 16-19 y 71-84 y %R entre 1-28%, para complejos SALEN-Mn(III) inmovilizados en arcillas naturales y organofuncionalizadas, por lo tanto bajo las condiciones experimentales usadas es posible observar que los catalizadores empleados en este trabajo evidencian valores en %C y %S altos en comparación a los reportados en la literatura.

Es importante mencionar que se llevó a cabo el reuso de los catalizadores obteniendo porcentajes de recuperación en el rango de 70-80%, sin embargo la actividad catalítica disminuyó en gran medida debido muy probablemente a la lixiviación de los complejos en el medio de reacción o a la inactivación de los mismos por las condiciones de temperatura del sistema, situación que se puede mejorar cambiando los parámetros de reacción y evaluando el mejor desempeño catalítico de ésta clase de sólidos a una temperatura más baja.

No obstante a través de este trabajo fue posible generar complejos inmovilizados en materiales tipo arcilla pilarizada con una alta actividad catalítica en la reacción de epoxidación de ciclohexeno con peróxido de hidrógeno como agente oxidante, enmarcado dentro de la obtención de una ruta ambientalmente más amigable y con las ventajas inherentes de los catalizadores operando en fase heterogénea, de igual manera se evidenció que el método de intercalación/encapsulación simultáneas resulta muy atractivo para este tipo de reacciones ya que los dos sólidos obtenidos a través de esta metodología presentaron los mayores porcentajes de rendimiento en cuanto al epóxido.

Por tanto, la inmovilización de los complejos tipo SALEN Mn-(III) a través de procesos de pilarización/encapsulación simultáneos constituye una interesante y novedosa estrategia hacia la preparación de materiales expandidos tipo arcilla pilarizada con Mn, para su aplicación catalítica en la epoxidación de olefinas evaluando su capacidad ante el reuso en condiciones muy suaves de reacción (temperatura ambiente y presión atmosférica).

---

<sup>128</sup> KUZ'NIARSKA-BIERNACKA, I.; SILVA, A.; CARVALHO, A.; PIRES, J. and FREIRE, C. Anchoring of Chiral Manganese(III) Salen Complex onto Organo Clay and Porous Clay Heterostructure and Catalytic Activity in Alkene Epoxidation. En: *Catalysis Letter*. Vol. 134 (2010); p. 63-71



## CONCLUSIONES

Se llevó a cabo la síntesis exitosa de los ligantes  $H_2(3,5\text{-dtSALEN})$  y  $H_2(3,5\text{-dtSALHD})$  y los complejos  $Mn(3,5\text{-dtSALEN})Cl$  y  $[Mn(3,5\text{-dtSALHD})Cl]$  con óptimos porcentajes de rendimiento en comparación a los reportados en la literatura, llevando a cabo la identificación precisa tanto de las bases de Schiff como de los compuestos de coordinación con ayuda de las técnicas de caracterización espectroscópica empleadas.

La inmovilización de los complejos tipo SALEN-Mn(III) mediante tres diferentes metodologías permitió la obtención de seis nuevos catalizadores heterogéneos evidenciando en todos los casos de manera preliminar el atrapamiento físico de los complejos dentro de la matriz arcillosa.

La inmovilización de complejos tipo SALEN-Mn(III) mediante métodos de pilarización/encapsulación simultáneas permitió alcanzar valores del orden del 90% de eficiencia de inserción del metal, respecto a valores inferiores al 70% cuando se empleó la metodología de adsorción directa del complejo en la arcilla previamente pilarizada. De igual manera se observó que los sólidos obtenidos por el método de pilarización/encapsulación simultáneas presentan un mayor espaciado basal en comparación con el material pilarizado con aluminio, lo cual permite confirmar la influencia del complejo dentro de la estructura del aluminosilicato durante el proceso de formación de los pilares.

Los sólidos obtenidos por procesos de adsorción directa y formación *in situ* del complejo dentro de la matriz del filosilicato no presentan variación alguna en cuanto a la distancia interlaminar en comparación a la arcilla pilarizada con aluminio, sin embargo a través de estos procesos de modificación se evidenció que la eficiencia de inserción del metal activo se puede incrementar significativamente mediante impregnación húmeda con sales de manganeso, sobre la arcilla pilarizada previamente con aluminio aunque esta estrategia no asegura la encapsulación del metal dentro de la matriz porosa posiblemente por la baja especificidad con la que éste se deposita en la región interlaminar del aluminosilicato.

Se prefieren métodos de pilarización/encapsulación simultáneos gracias a que los resultados permiten inferir que por medio de esta clase de procedimientos se logra una más segura y eficiente inmovilización del complejo dentro del soporte poroso.

La inmovilización de los complejos tipo SALEN-Mn(III) en la bentonita del Valle del Cauca permitió la obtención de sólidos activos catalíticamente en la reacción de epoxidación de ciclohexeno usando  $H_2O_2$  como agente oxidante, evidenciando altos porcentajes de conversión del alqueno y de rendimiento del epóxido que oscilan en un rango de 60-80%.

Se obtuvieron materiales cuya actividad es comparable con la alta actividad y selectividad de los complejos tipo SALEN-Mn(III) operando en fase homogénea con la mayor estabilidad en el medio de reacción de los sistemas heterogéneos, lo anterior como consecuencia directa de la inmovilización.

## RECOMENDACIONES

Complementar la caracterización de los materiales obtenidos mediante técnicas como microscopía electrónica de barrido, DRX en placa orientada y superficie específica BET, para establecer con mayor certeza la forma en que los complejos tipo SALEN-Mn(III) fueron encapsulados en los sólidos, dependiendo del método de preparación empleado.

Llevar a cabo ensayos específicos para caracterizar los sólidos obtenidos como por ejemplo reducción/oxidación a temperatura programada (TPR/TPO), para ganar información sobre los estados de oxidación con los que se estabiliza el metal dentro de la arcilla pilarizada y microscopía electrónica de barrido con microsonda EDAX para estudiar la morfología y el grado de dispersión de las partículas insertadas en la estructura, en cada caso.

Analizar todos los materiales modificados mediante espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa con el fin de establecer con certeza que la encapsulación de los complejos dentro de la matriz arcillosa se lleva a cabo sin generar ningún cambio en su estructura o específicamente en el ambiente de coordinación que rodea al manganeso.

En epoxidación, realizar un seguimiento a la concentración de manganeso lixiviada en el medio de la reacción catalítica, para estimar la estabilidad química de los complejos en la matriz inorgánica así como también evaluar el reuso de los catalizadores a condiciones de reacción más suaves en la medida de lo posible temperatura ambiente y presión atmosférica.

Evaluar la actividad catalítica de los complejos inmovilizados en la reacción de epoxidación de ciclohexeno variando el agente oxidante y el solvente empleado con el fin de evitar la formación de subproductos y mejorar el porcentaje de rendimiento del epóxido.

## ALCANCES DE LA INVESTIGACIÓN

Participación en modalidad de PONENCIA ORAL en el VII SIMPOSIO COLOMBIANO DE CATÁLISIS SICCAT 2011. Universidad de Cartagena, Cartagena de Indias, 29-30 de Septiembre y 1 de Octubre de 2011.

Participación en modalidad de PONENCIA ORAL en el XIII ENCUENTRO NACIONAL DE ESTUDIANTES DE QUÍMICA. Universidad de Nariño. San Juan de Pasto 13, 14 y 15 de Abril de 2011.

GARCIA, A.; MONTENEGRO, P.; y DELGADO, X. SÍNTESIS E INMOVILIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS  $[Mn(3,5\text{-dtButSalet})Cl]$ ,  $[Mn(3,5\text{-dtButSalet})Cl]$  y  $[Mn(3,5\text{-dtButSalfen})Cl]$  EN UNA ARCILLA COLOMBIANA PILARIZADA CON ALUMINIO Y SU EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE EPOXIDACIÓN DE CICLOHEXENO con registro ISBN: 978-958-44-8498-7

GARCIA, A.; DELGADO, X. and GALEANO, L. A. Encapsulation of dtSALEN-Mn(III) and dtSALHD-Mn(III) complexes on Al-pillared clay. En preparación.

Contribución científica en el fortalecimiento y proyección de las líneas de investigación de compuestos de coordinación y catálisis heterogénea adscritas al grupo de investigación en Materiales Funcionales y Catálisis.

Fortalecimiento del NODO SUROCCIDENTAL DE CATÁLISIS, gracias a la colaboración interinstitucional obtenida para la ejecución del proyecto

Fortalecimiento del laboratorio del Grupo de Investigación en Materiales Funcionales de Catálisis mediante la compra de materiales y equipos necesarios.

Contribución al desarrollo de la política actual, producción más limpia (PML) que se promueve internacionalmente con el fin de reducir los impactos ambientales de procesos, productos y servicios a través del uso de mejores estrategias, métodos y herramientas de gestión, ésta contribución se llevó a cabo a través de la síntesis de una serie de catalizadores aprovechando las ventajas potenciales de la heterogenización, es decir soportando los catalizadores homogéneos desde un principio usados en una reacción específica sobre arcillas altamente disponibles y de bajo costo, con el fin de disminuir el impacto ambiental de los catalizadores homogéneos encaminado

Generación de un valor agregado para la arcillas usadas como soportes de los materiales modificados ya que en nuestro país el ámbito de explotación de este tipo de minerales no está muy desarrollado

## BIBLIOGRAFÍA

- AOUAD, A.; MANDALIA, T. and BERGAYA, F. A novel method of Al-pillared montmorillonite preparation for potential industrial up-scaling. En: Applied Clay Science. Vol. 28 (2005); p. 175–182.
- ARELLANO, S.; GALLARDO, T. y OSORIO, G. Obtención, caracterización y estudio de la estabilidad térmica de arcillas pilarizadas de aluminio. En: Revista de la Sociedad Química de México. Vol. 44 (2000); p. 204-208.
- BAILEY, S. Summary and recommendation of AIPEA nomenclature committee. En: Clays and Clay minerals. Vol. 28 (1980); p. 73-78.
- BELVER, C.; BAÑARES-MUÑOZ, M and VICENTE, M. Fe-saponite pillared and impregnated catalysts I. Preparation and characterization. En: Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 50 (2004); p. 101–112.
- BINITHA, N. and SUGUNAN, S. Preparation, characterization and catalytic activity of titania pillared montmorillonite clays. En: Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 93 (2006); p. 82–89.
- BRYLIAKOV, K.; BABUSHKIN, D. and TALSI, E.  $^1\text{H}$  NMR and EPR spectroscopic monitoring of the reactive intermediates of Salen/Mn(III) catalyzed olefin epoxidation. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 158 (2000); p. 19–35.
- CAMPANATI, M.; FORNASARI, G. and VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. En: Catalysis Today. Vol. 77 (2003); p. 299–314.
- CAMPBELL, K.; LASHLEY, M.; WYATT, J.; NANTZ, M. and BRITT, R. Dual-Mode EPR Study of Mn(III) Salen and the Mn(III) Salen Catalyzed Epoxidation of cis- $\beta$ -Methylstyrene. En: Journal of American Chemical Society. Vol. 123 (2001); p. 5710-5719.
- CARDOSO, B.; PIRES, J.; CARVALHO, A.; KUZNIARSKA-BIERNACKA, I.; SILVA, A.; CASTRO, B. and FREIRE, C. Mn(III) salen complex immobilised into pillared clays by in situ and simultaneous pillaring/encapsulation procedures Application in the heterogeneous epoxidation of styrene. En: Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 86 (2005); p. 295–302.
- CAREY, F. A. Química Orgánica. 6 ed. México: Mc. Graw Hill, 2000. 1245 p.

CARRIAZO, J.; MOLINA, R. y MORENO, S. Caracterización térmica y espectroscópica de arcillas pilarizadas con soluciones polihidroxocatiónicas de Al, Ce, Fe. En: Revista Colombiana de Química. Vol. 37, No. 2 (2008); p. 2189-2202.

CARRIAZO, J. Uso de arcillas modificadas para la eliminación de fenol en aguas residuales de la industria del café. Bogotá, 2001, 112 p. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química.

CHELLAMANI, A.; KULANTHAIPANDI, P. and RAJAGOPAL, S. Oxidation of Aryl Methyl Sulfoxides by Oxo(salen)manganese(V) Complexes and the Reactivity-Selectivity Principle. En: Journal Organic Chemical. Vol. 64 (1999); p. 2232-2239.

CHOUDARY, B.; SREENIVASA, N.; LAKSHMI, M. and LAKSHMI, P. Silica gel anchored chiral Mn(III)salen complexes for enantioselective epoxidation of unfunctionalised olefins. En: Catalysis Letters. Vol. 76 (2001); p. 1-4.

CORMA, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. En: Chemical Review. Vol. 97 (1997); p. 2373-2419.

COSTA, A.; GHESTI, G.; DE MACEDO, J.; BRAGA, V.; SANTOS, M.; DIAS, J. and DIAS, S. Immobilization of Fe, Mn and Co tetraphenylporphyrin complexes in MCM-41 and their catalytic activity in cyclohexene oxidation reaction by hydrogen peroxide. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 282 (2008); p. 149-157.

CRABTREE, R. The organometallic chemistry of the transition metals. Estados Unidos: Wiley, 2008. 546 p.

CUBILLOS, J.; VÁSQUEZ, S. and MONTES DE CORREA, C. Salen manganese (III) complexes as catalysts for R-(+)-limonene oxidation. En: Applied Catalysis A: General. Vol. 373 (2010); p. 57-65.

CUBILLOS, J. and HÖLDERICH, W. Jacobsen's catalyst anchored on Al-MCM-41 and NH<sub>2</sub> group modified Si-MCM-41 as heterogeneous enantioselective epoxidation catalyst using in situ generated dimethyldioxirane as oxidant. En: Revista Facultad de Ingeniería: Universidad de Antioquia. No. 41 (2007); p. 31-47.

DALTON, C.; RYAN, K.; WALL, V.; BOUSQUET, C. and GILHEANY, D. Recent progress towards the understanding of metal-salen catalysed asymmetric alkene epoxidation. En: Topics in Catalysis. Vol. 5 (1998); p. 75-91.

DAS, P.; KUZNIARSKA-BIERNACKA, I.; SILVA, A. R.; CARVALHO, A.; PIRES, J. and FREIRE, C. Encapsulation of chiral Mn(III) salen complexes into aluminium pillared clays: Application as heterogeneous catalysts in the epoxidation of styrene. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 248 (2006); p. 135–143.

DAZA, C.; MORENO, S. y MOLINA, R. Bentonita colombiana modificada con Al-Cu para la oxidación de fenol en medio acuoso diluido. En: Scientia et Technica. Vol. 25 (2004); p. 265-270.

DE PABLO, L. Las arcillas: clasificación, identificación, usos y especificaciones industriales. En: Boletín Sociedad Geológica Mexicana. Vol. 27 (1964); p. 49-92.

DELGADO, A. M. Síntesis y caracterización de sólidos modificados con manganeso a partir de bentonita del valle del cauca y su evaluación en la oxidación catalítica de naranja de metilo en medio acuoso diluido. San Juan de Pasto, 2009, 105 p. Trabajo de Grado (Químico). Universidad de Nariño. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química.

DELGADO, J. C. Síntesis y Caracterización de Perovskitas  $\text{Lot}1\text{-Xm}x\text{o}3(\text{M}=\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Mn})$  y Evaluación de sus propiedades catalíticas en las reacciones de Oxidación de Metil Naranja y Fenol en Medio acuoso diluido. San Juan de Pasto, 2007, 150 p. Trabajo de Grado (Químico). Universidad de Nariño. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química.

DU, X. and YU, X. Selective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by unsymmetric M(III)-Schiff base complexes. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 126 (1997); p. 109-113.

ENRIQUEZ, J. A. y SILVA, L. Modificación y Caracterización de arcillas colombianas con Al/Fe, Al-Cu y Al/Fe-Cu como sólidos activos en la oxidación catalítica húmeda de material orgánico biorefractario en medio acuoso diluido. San Juan de Pasto, 2008, 87 p. Trabajo de Grado (Químico). Universidad de Nariño. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química.

FLEGO, C.; GALASSO, L.; MILLINI, R. and KIRICSI, I. The influence of the composition on the thermal and acid characteristics of multi-component oxide pillared montmorillonite. En: Applied Catalysis A: General. Vol. 168 (1998); p. 323-331.

GALEANO, L. A. Caracterización y modificación de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación en la oxidación catalítica de fenol. Bogotá-Colombia, 2003, 161 p. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química.

GALEANO, Luis Alejandro; GIL, Andoni and VICENTE, Miguel Angel. Preparation of Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe-Cu)-pillared clays: Effect of the atomic active metal ratio on the physicochemical properties and the catalytic wet peroxide oxidation of the azo dye orange III. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2010, submitted.

GANDÍA, L.; VICENTE, M.; GIL, A. Preparation and characterization of manganese oxide catalysts supported on alumina and zirconia-pillared clays. En: Applied Catalysis A: General. Vol. 196 (2000); p. 281–292.

GBERY, G.; ZSIGMOND, A. and BALKUS, K. Enantioselective epoxidations catalyzed by zeolite MCM-22 encapsulated Jacobsen's catalyst. En: Catalysis Letters. Vol. 74 (2001); p. 77-80.

GIL, A.; VICENTE, M. and GANDÍA, L. Main factors controlling the texture of zirconia and alumina pillared clays. En: Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 34 (2000); p. 115–125.

GIORGIO, P. Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. En: Chemical Society Review. Vol. 33 (2004); p. 410–421.

GÓMEZ S. P. Estudio de la influencia de la carga interlamina de esmectitas, sobre las propiedades fisicoquímicas de arcillas pilarizadas con el sistema Al/Fe. San Juan de Pasto, 2007, 76 p. Trabajo de Grado (Química). Universidad de Nariño. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química.

GUO, J. and AL-DAHMAN, M. Activity and stability of iron-containing pillared clay catalysts for wet air oxidation of phenol. En: Applied Catalysis A: General. Vol. 299 (2006); p. 175–184.

HERNÁNDEZ, Y. Modificación de una bentonita colombiana con Al-Fe a partir de suspensiones concentradas de arcilla. San Juan de Pasto, 2003, 61 p. Trabajo de Grado. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química.

INGEOMINAS. Manual de Métodos Analíticos: Subdirección de ensayos y servicios tecnológicos, laboratorio de Geoquímica. Bogotá : INGEOMINAS, 1999. 7 p.

IRIE, R.; NODA, K.; ITO, Y.; MATSUMOTO, N and KATSUKI, T. Catalytic asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins. En: Tetrahedron Letters. Vol. 31 (1990); p. 7345-7348.

JACOBSEN, E.; ZHANG, W. and GILLER, M. Electronic Tuning of Asymmetric Catalysts. En: Journal American Chemical Society. Vol. 113 (1991); p. 6703-6704.



JACOBSEN, E.; ZHANG, W. and MUCI, A. Highly Enantioselective Epoxidation Catalysts Derived from 1,2-Diaminocyclohexane. En: Journal American Chemical Society. Vol. 113 (1991); p. 7063-7064.

JURADO, M. A. Síntesis de monoglicéridos sobre arcillas modificadas. Preparación de monolaurato de glicerol. San Juan de Pasto, 2008, 110 p. Trabajo de Grado (Químico). Universidad de Nariño. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química.

KATSUKI, T. Catalytic asymmetric oxidations using optically active (salen)manganese (III) complexes as catalysts. En: Coordination Chemistry Reviews. Vol. 140 (1995); p. 189-214.

KHALAF, H.; BOURAS, O. and PERRICHON, V. Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite. En: Microporous Materials. Vol. 8 (1997); p. 141-150.

KLOPROGGE, J.; EVANS, R.; HICKEY, L. and FROST, R. Characterisation and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia). En: Applied Clay Science. Vol. 20 (2002); p. 157– 163.

KLOPROGGE, J. T. Pillared Clays: Preparation and Characterization of clay minerals and Aluminum-Based Pillaring Agents. Geologica Ultraiectina, 1992. 397 p. (Universitäts Bibliothek Clausthal; No 91). ISBN 90-71577-45-7.

KURESHY, R.; SINGH, S.; KHAN, N.; ABDI, S.; AHMED, I.; BHATT, A. and JASRA, R. Environment friendly protocol for enantioselective epoxidation of non-functionalized alkenes catalyzed by recyclable homochiral dimeric Mn(III) salen complexes with hydrogen peroxide and UHP adduct as oxidants. En: Catalysis Letters. Vol. 107 (2006); p. 127-130.

KUZ'NIARSKA-BIERNACKA, I.; SILVA, A.; CARVALHO, A.; PIRES, J. and FREIRE, C. Anchoring of Chiral Manganese(III) Salen Complex onto Organo Clay and Porous Clay Heterostructure and Catalytic Activity in Alkene Epoxidation. En: Catalysis Letter. Vol. 134 (2010); p. 63-71.

KUZ'NIARSKA-BIERNACKA, I.; SILVA, A.; CARVALHO, A.; PIRES, J. and FREIRE, C. Organo-Laponites as Novel Mesoporous Supports for Manganese(III) salen Catalysts. En: Langmuir. Vol. 21 (2005); p. 10825-10834.

KU'ZNIARSKA-BIERNACKA, I.; SILVA, A.; CARVALHO, A.; PIRES, J. and FREIRE, C. Direct immobilisation *versus* covalent attachment of a Mn(III)salen complex onto an Al-pillared clay and influence in the catalytic epoxidation of styrene. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 278 (2007); p. 82– 91.

LOMBARDI, B.; DAPINO, M.; MONTARDIT, P. y TORRES, R. Aproximación al valor de superficie específica por un método manual y simple. En: Jornadas SAM - CONAMET – AAS (2001); p. 251-256.

LOPEZ, S.; OSORIO, G.; GALLARDO, T. y ARELLANO, S. Preparación, Caracterización y efecto de la temperatura de fijación del pilar en la adsorción de vapor de agua de una arcilla pilarizada con aluminio. En: Revista de la Sociedad Química de México. Vol. 46, No 2 (2002); p. 140-144.

MANDELLI, D.; VAN VLIET, M.; SHELDON, R. and SCHUCHADT, U. Alúmina-catalyzed alkene epoxidation with hydrogen peroxide. En: Applied catalysis. Vol. 219 (2001); p. 209-213.

MARTINEZ-ORTIZ, M.; FETTER, G.; DOMINGUEZ, J.; MELO-BANDA, J.A. and RAMOS-GOMEZ, R. Catalytic hydrotreating of heavy vacuum gas oil on Al- and Ti-pillared clays prepared by conventional and microwave irradiation methods. En: Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 58 (2003); p. 73-80.

NAKAJIMA, K. KOJIMA, M and FUJITA, J. Asymmetric Oxidation of Sulfides to Sulfoxides by Organic Hydroperoxides with Optically Active Schiff Base-Oxovanadium(IV) Catalyst. En: Chemical Letters. Vol. 15 (1986); p. 1483-1486.

NISHINAGA, A.; YAMATO, H.; ABE, T.; MARUYAMA, K. and MARSUURA, T. Asymmetric induction in oxygenation of styrene catalyzed by cobalt Schiff base complex. Original. En: Tetrahedron Letter. (1988); p. 6309-6312.

PARK, D.; CHOI, S.; CHOI, S.; LEE, C. and KIM, G. Asymmetric epoxidation of styrene on the heterogenized chiral salen complexes prepared from organofunctionalized mesoporous materials. En: Catalysis Letters. Vol. 78 (2002); p. 45-151.

PINNAVAIA, T. J. Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems. New York: Setton, 1986. 345 p.

POVEDA, L. Estudio comparativo del efecto de delaminación Vs. Pilarización de una esmectita, sobre su potencial catalítico. [en línea]. Universidad Nacional de Colombia, [citado, 10 septiembre 2010]. Disponible en Internet: URL: <http://www.ciencias.unal.edu.co/images/publicaciones/descargas/leydipoveda.pdf>

RAMASWAMY, V. and KRISHNAN, S. Immobilization and characterization of copper chlorophthalocyanine on alumina-pillared montmorillonite. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 181 (2002); p. 81–89.

RAYNER-CANHAM, G. Química Inorgánica Descriptiva. 2 ed. México: Addison Wesley, 2000. 595 p.

ROMERO, M.; CALLES, J.; OCAÑA, M. and GÓMEZ, J. Epoxidation of cyclohexene over basic mixed oxides derived from hydrotalcite materials: Activating agent, solvent and catalyst reutilization. En: Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 111 (2008); p. 243–253.

ROULIA, M. Synthesis and characterization of novel chromium pillared clays. En: Materials Chemistry and Physics. Vol. 91 (2005); p. 281–288.

SALERNO, P.; ASENJO, M. and MENDIOROZ, S. Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs. En: Thermochimica Acta. Vol. 379 (2001); p. 101-109.

SEPULVEDA, J.; TEIXEIRA, S. and SCHUCHADT, U. Alúmina-Catalyzed Epoxidation of Unsaturated Fatty Esters With Hydrogen Peroxide. En: Applied Catalysis. Vol. 318 (2007); p. 213-217.

SHRINER, D. F.; ATKINS, P. W. y LANGFORD, C. H. Química Inorgánica. 2 ed. España: Editorial Reverté, 1998. 615 p.

SIDDALL, T.; MIYAURA, N.; HUFFMANN, J. and KOCHI, J. Isolation and molecular structure of unusual oxochromium(V) cations for the catalytic epoxidation of alkenes. En: Journal of Chemical Society: Chemical Communication. (1983); p. 1185-1186.

SILVA, A.; BUDARIN, V.; CLARK, J.; DE CASTRO, B. and FREIRE, C. Chiral manganese(III) Schiff base complexes anchored onto activated carbon as enantioselective heterogeneous catalysts for alkene epoxidation. En: Carbon. Vol. 43 (2005); p. 2096-2105.

SILVA, A.; FIGUEIREDO DE CASTRO, B. and FREIRE, C. Manganese(III) salen complexes anchored onto activated carbon as heterogeneous catalysts for the epoxidation of olefins. En: Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 68 (2004); p. 83–89.

SILVA, A.; FREIRE, C. and DE CASTRO, B. Modulation of catalytic activity of manganese(III) salen complexes in the epoxidation of styrene: influence of the oxygen source. En: New Journal Chemical. Vol. 28 (2004); p. 253-260.

SILVERSTEIN, R.; BASSLER, G and MORRILL, T. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 5 ed. New York: Wiley, 1991. 482 p.

SKOOG, Douglas y LEARY, James. Análisis Instrumental. 4 ed. México: Mc Graw Hill, 1994. 935 p.

SRINIVASAN, K.; MICHAUD, P. and KOCHI, J. Epoxidation of olefins with cationic (salen)manganese(III) complexes. The modulation of catalytic activity by substituents. En: Journal of the American Chemical Society. Vol. 108 (1986); p. 2309-2320.

TAN, R.; YIN, D.; YU, N.; ZHAO, H. and YINA, D. Easily recyclable polymeric ionic liquid functionalized chiral salen Mn(III) complex for enantioselective epoxidation of styrene. En: Journal of Catalysis. Vol. 263 (2009); p. 284–291.

VICENTE, M.; BELVER, C.; TRUJILLANO, R.; RIVES, V.; ÁLVAREZ, A.; LAMBERT, J.; KORILI, A.; GANDÍA, L. and GIL, A. Preparation and characterisation of Mn- and Co supported catalysts derived from Al-pillared clays and Mn- and Co-complexes. En: Applied Catalysis A: General. Vol. 102 (2004); p. 92-98.

YU, K.; GU, Z.; JI, R.; LOU, L. and LIU, S. Heterogeneous chiral Mn(III) salen catalysts for the epoxidation of unfunctionalized olefins immobilized on mesoporous materials with different pore sizes. En: Tetrahedron. Vol. 65 (2009); p. 305–311.

ZHANG, W.; LOEBACH, J.; WILSON, S. and JACOBSEN, E. Enantioselective Epoxidation of Unfunctionalized Olefins Catalyzed by (Sa1en)manganese Complexes. En: Journal of American Chemical Society. Vol. 112 (1990); p. 2801-2803.

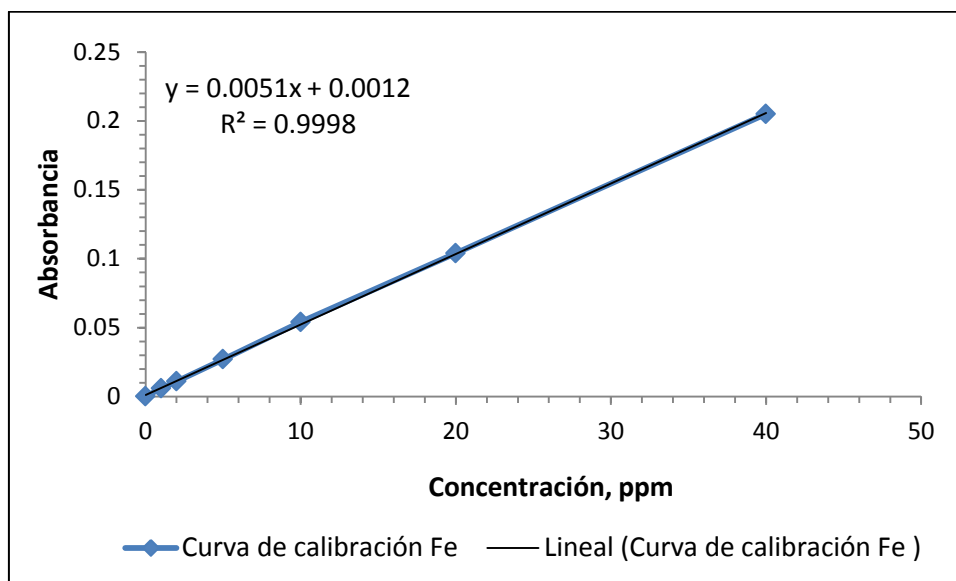
ZHAO, X.; BAO, X.; GUO, W. and LEE, F. Adsorption properties of mesoporous silicas for organic pollutants in water. En: Mater Today. Vol. 9 (2006); p. 32-39.

ZULUAGA, F.; INSUASTY, B. and YATES, B. Análisis Orgánico Clásico y Espectral. Santiago de Cali: Universidad del Valle, 2000. 179 p.

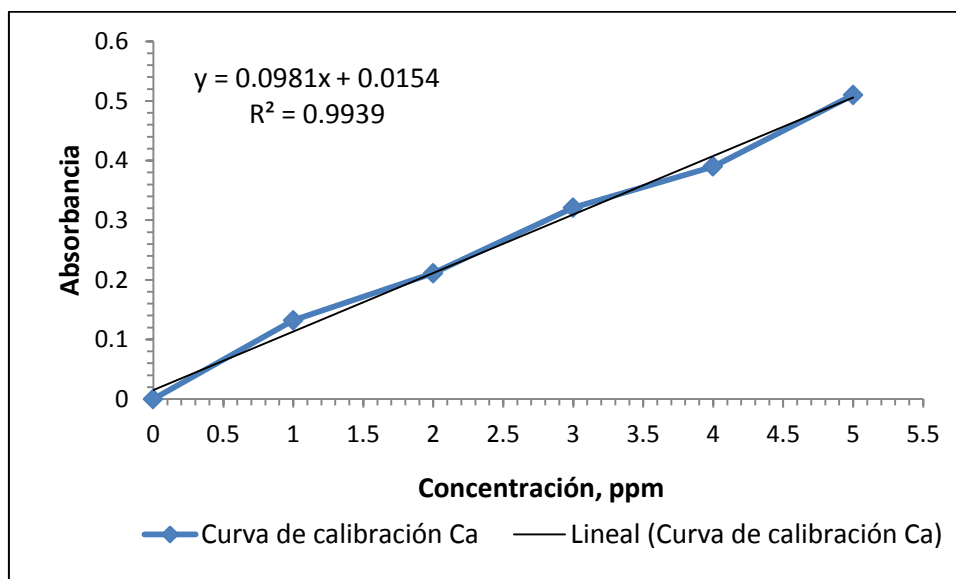
## ANEXOS

### Anexo A. Curvas de calibración Espectroscopia de Absorción atómica

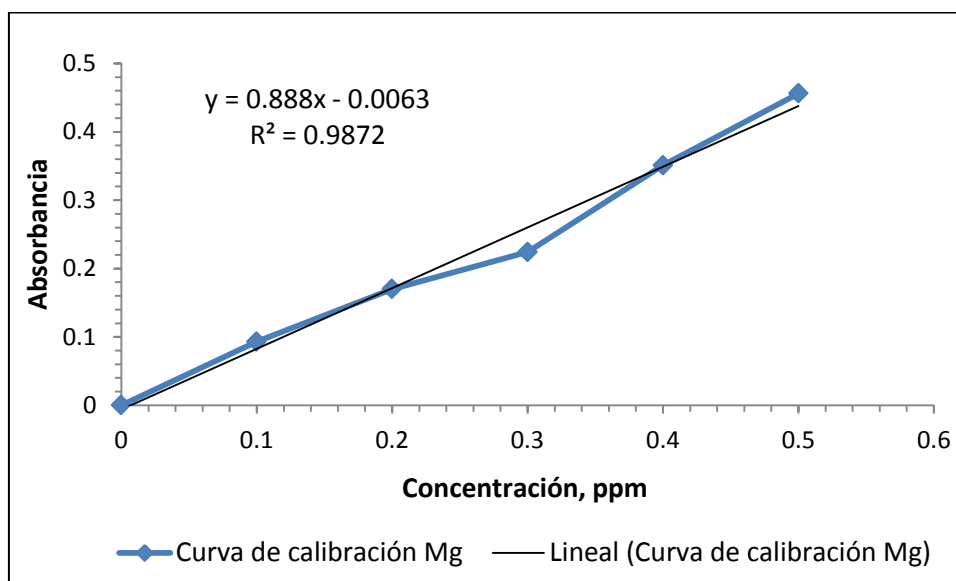
#### 1. Hierro: Rango lineal 0-40 ppm



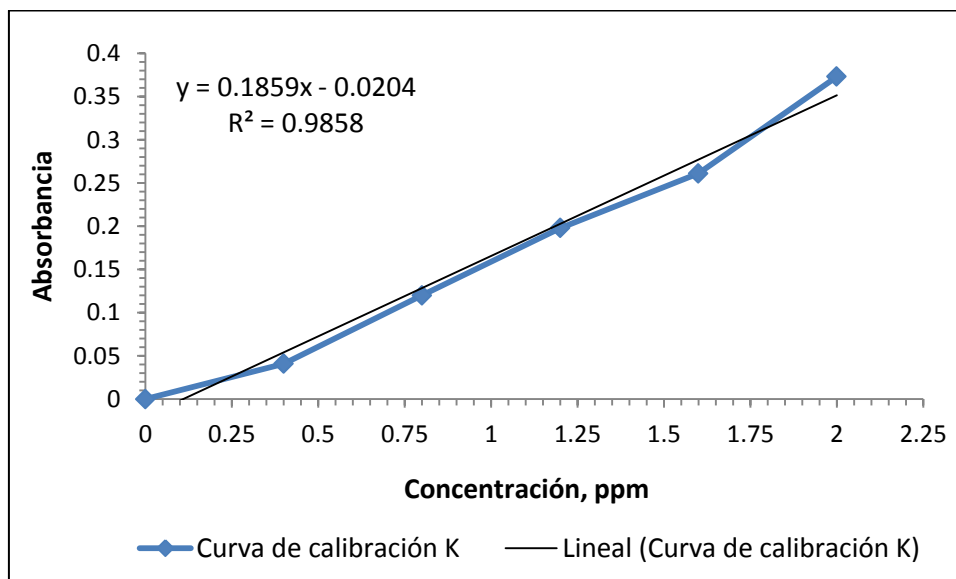
#### 2. Calcio: Rango lineal 0-5 ppm



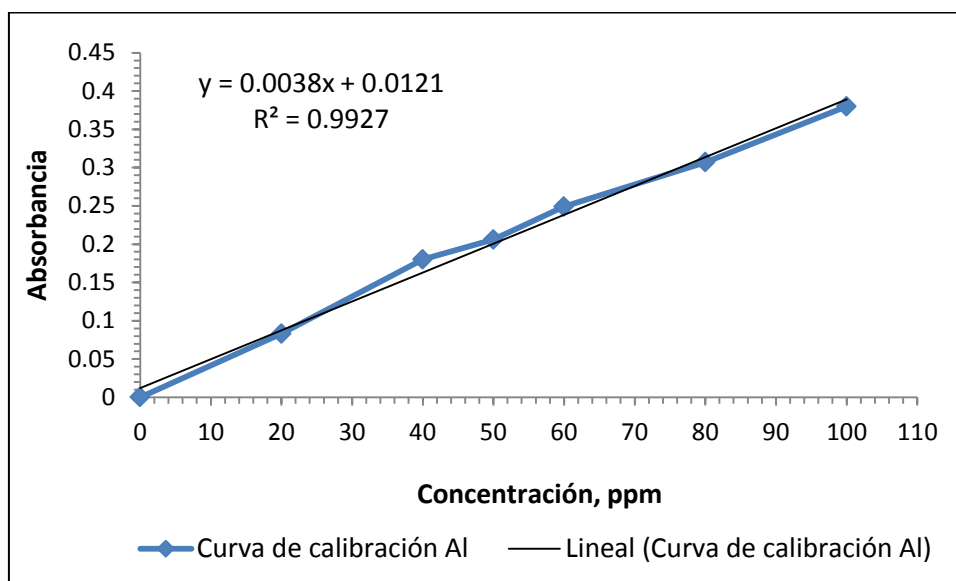
3. Magnesio: Rango lineal 0-0,5 ppm



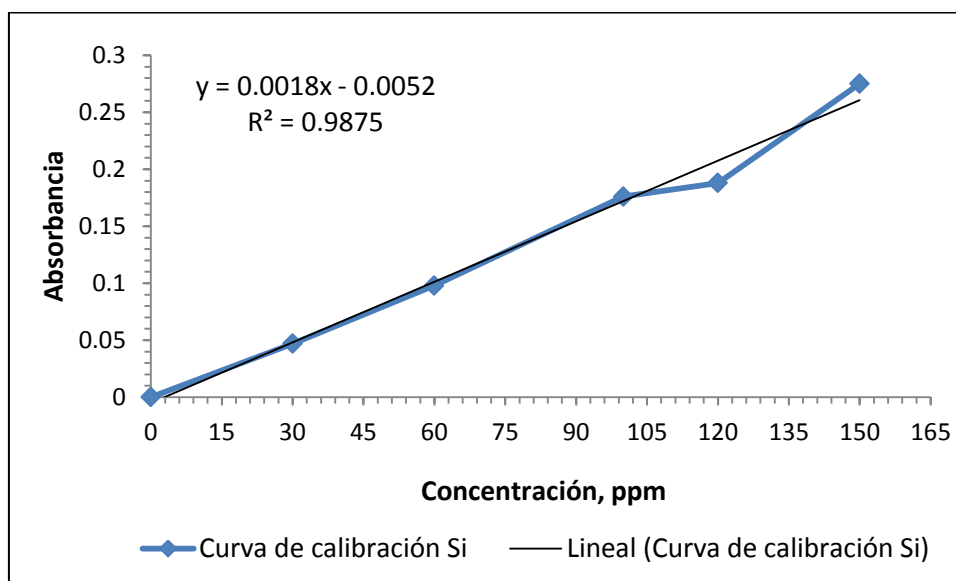
4. Potasio: Rango lineal 0-2 ppm



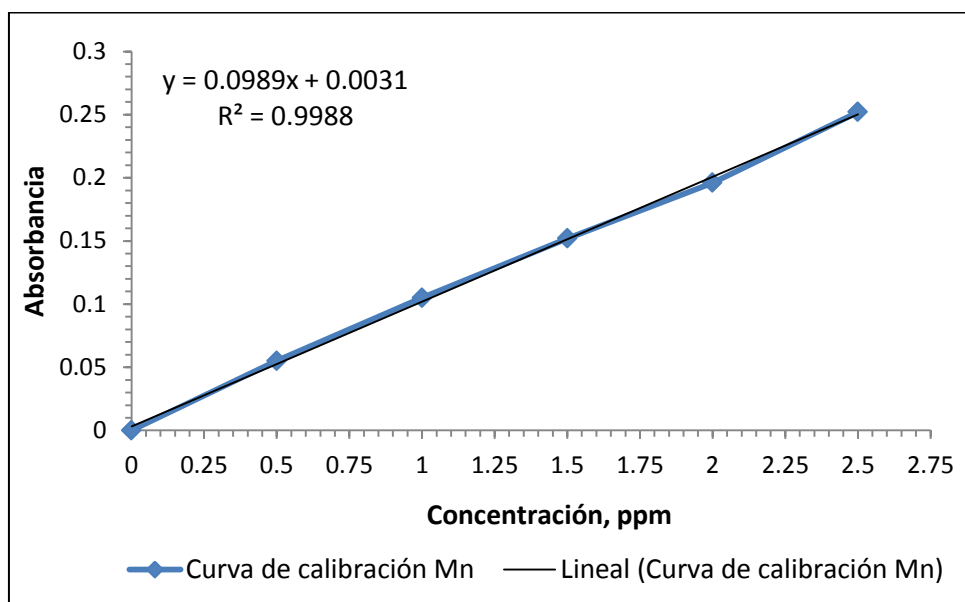
5. Aluminio: Rango lineal 0-100 ppm



6. Silicio: Rango lineal 0-150 ppm



## 7. Manganeso: Rango lineal 0-2,5 ppm



## 8. Condiciones experimentales del análisis químico elemental

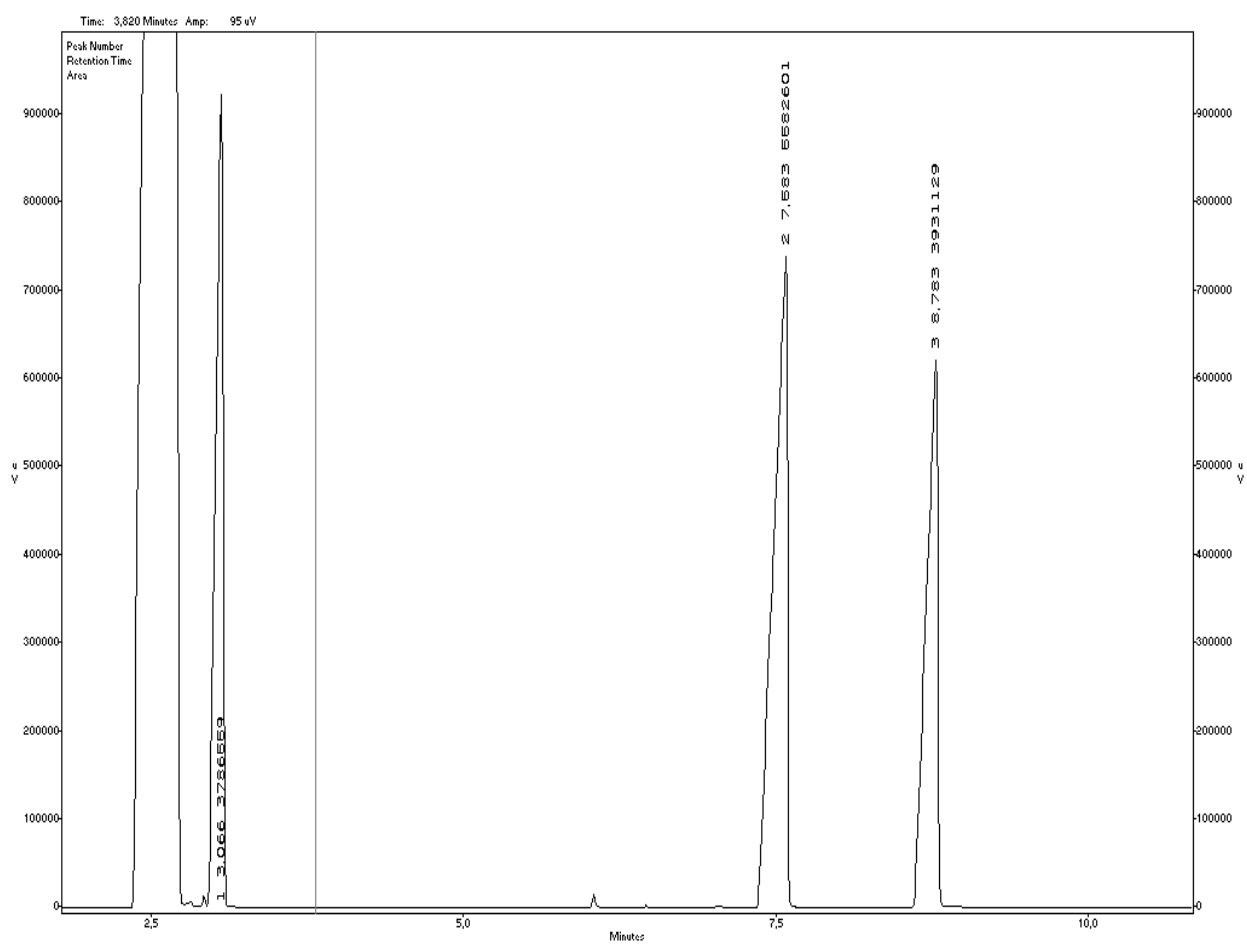
Elemento	Longitud de onda analítica (nm)	Relación de gases
Hierro	248,3	Aire-Acetileno
Calcio	422,7	Aire-Acetileno
Potasio	766,5	Aire-Acetileno
Silicio	251,6	Óxido Nitroso-Acetileno
Aluminio	309,3	Óxido Nitroso-Acetileno
Magnesio	285,2	Aire-Acetileno
Manganeso	279,4	Aire-Acetileno



Anexo B. Cromatogramas obtenidos mediante el monitoreo en las reacciones de epoxidación de ciclohexeno para cada uno de los catalizadores

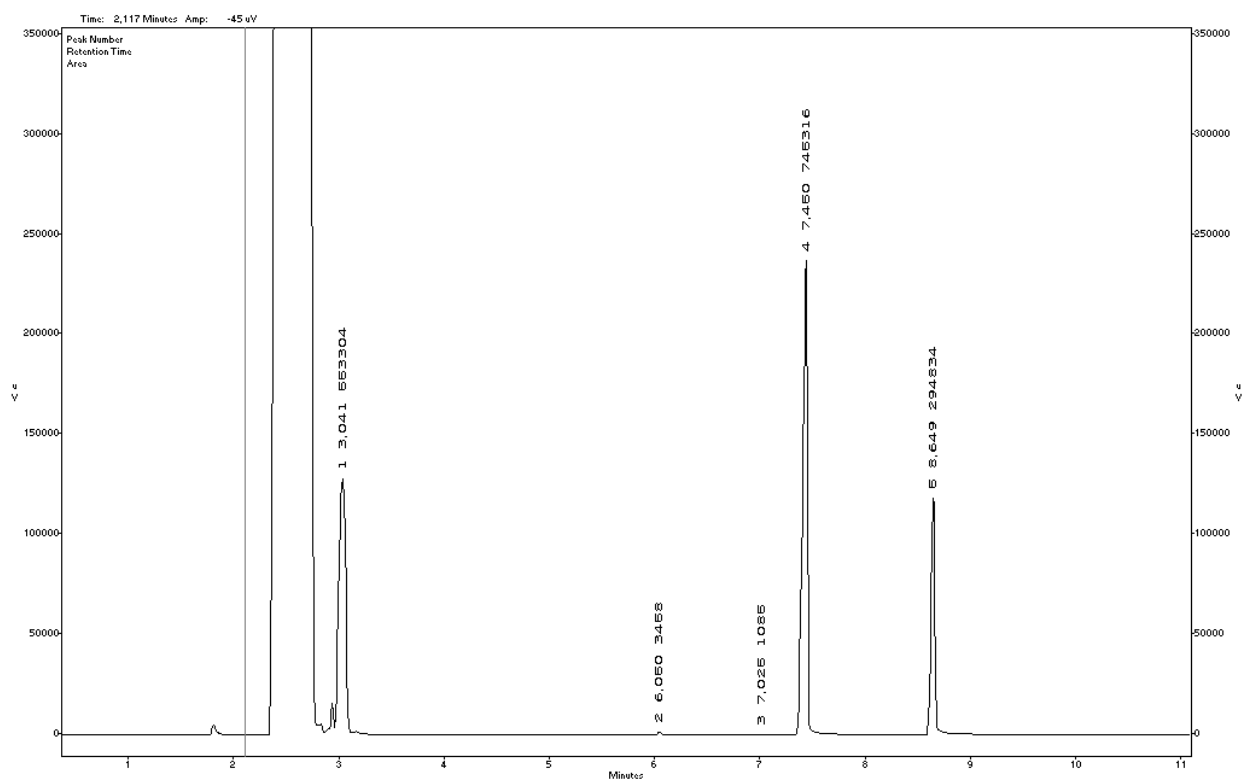
- Mezcla Estándares

Pico N°	Compuesto	Tiempo de retención (min)	Área
1	ciclohexeno	3,066	3786559
2	n-decano	7,583	5582601
3	1,2-epoxyciclohexano	8,783	3931129



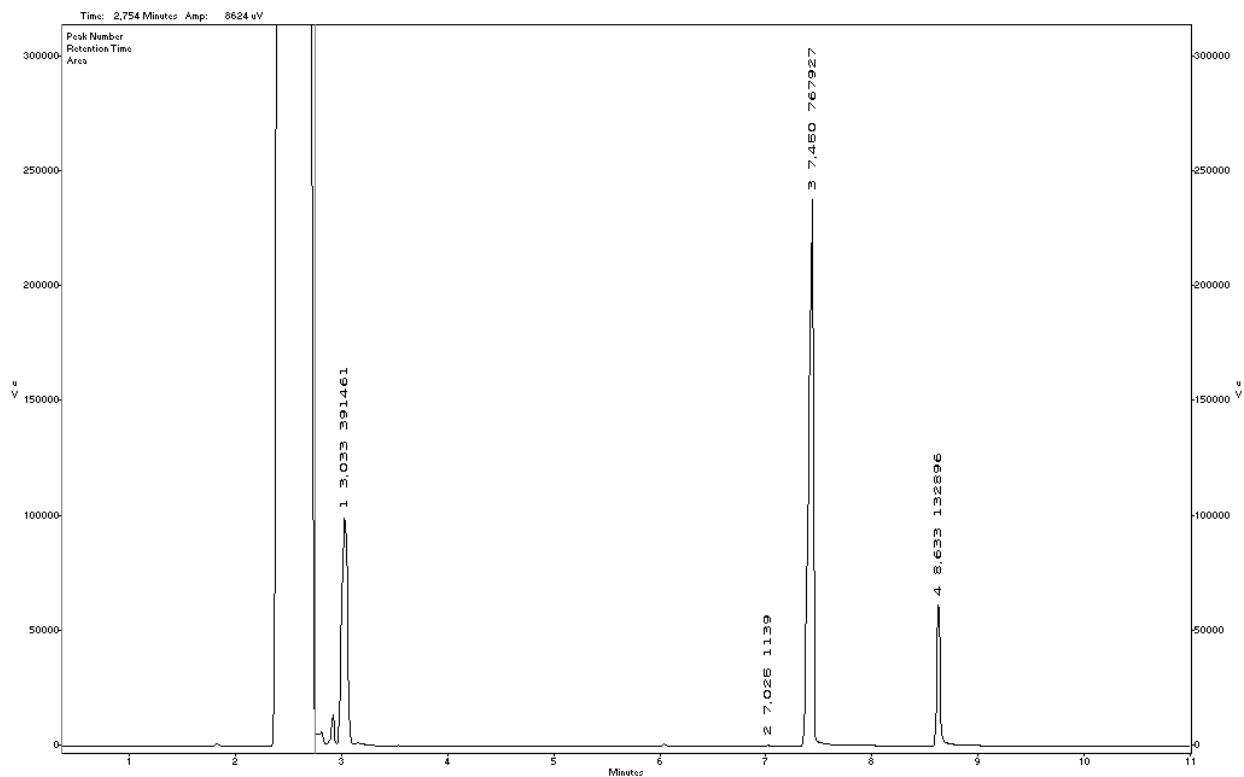
- Complejo [Mn(3,5-dtSALEN)Cl]

Pico N°	Compuesto	Tiempo de retención (min)	Área
1	ciclohexeno	3,041	553304
4	n-decano	7,450	745316
5	1,2-epoxiciclohexano	8,649	294834



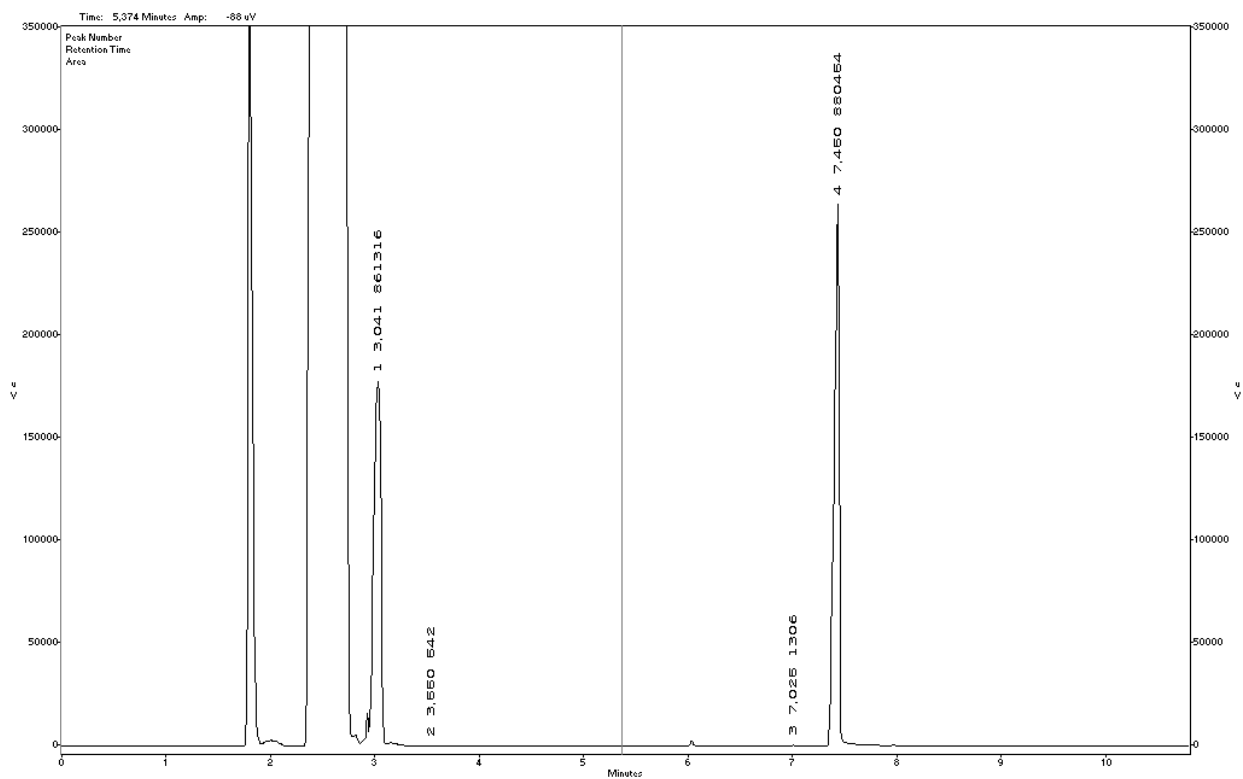
- Complejo [Mn(3,5-dtSALHD)Cl]

Pico N°	Compuesto	Tiempo de retención (min)	Área
1	ciclohexeno	3,033	391461
3	n-decano	7,450	767927
4	1,2-epoxiciclohexano	8,633	132896



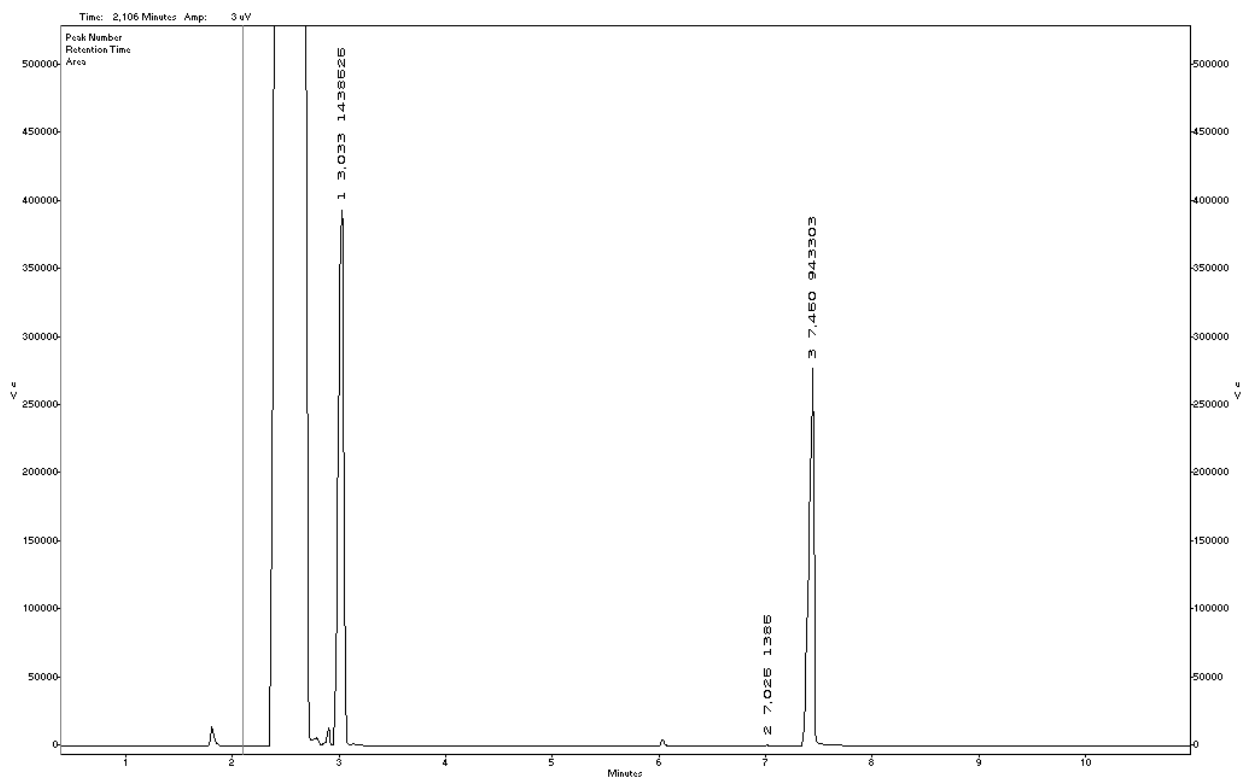
- Arcilla natural, BVC

Pico N°	Compuesto	Tiempo de retención (min)	Área
1	ciclohexeno	3,041	861316
4	n-decano	7,450	880454



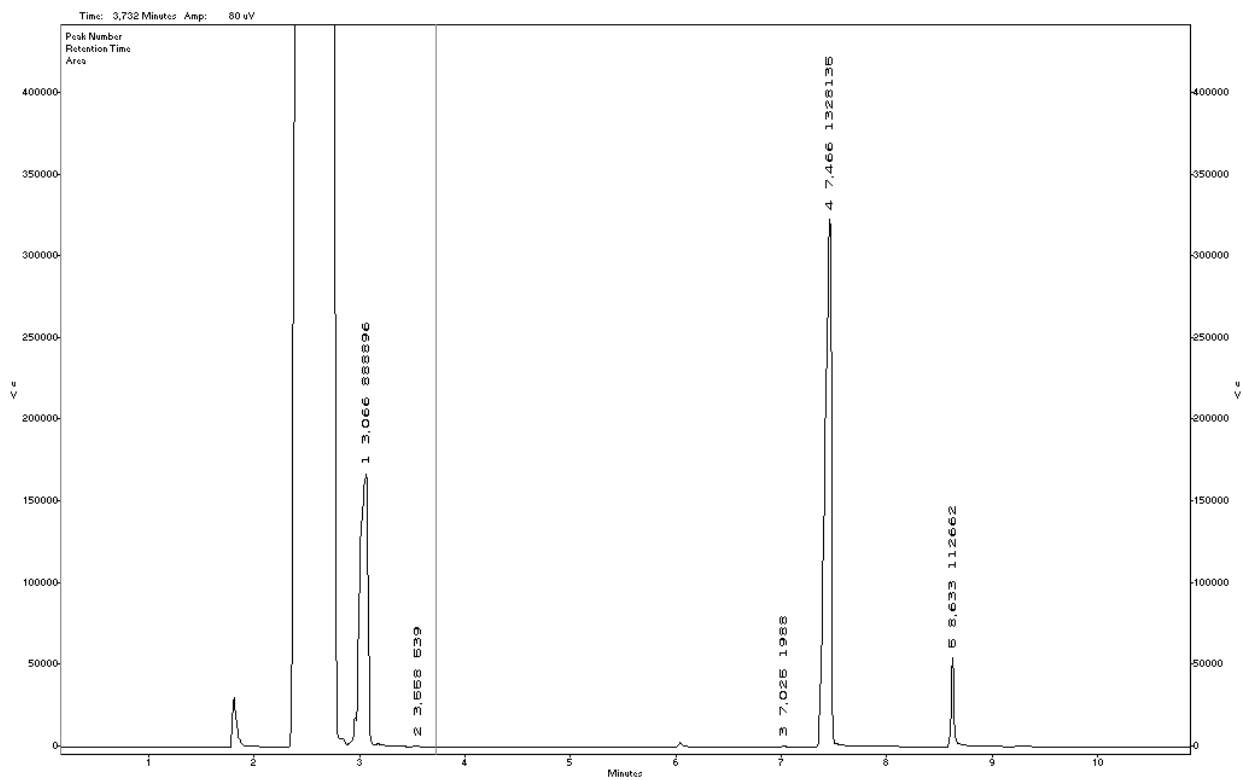
- Arcilla pilarizada, Al-BVC

Pico N°	Compuesto	Tiempo de retención (min)	Área
1	ciclohexeno	3,033	1438525
3	n-decano	7,450	943303



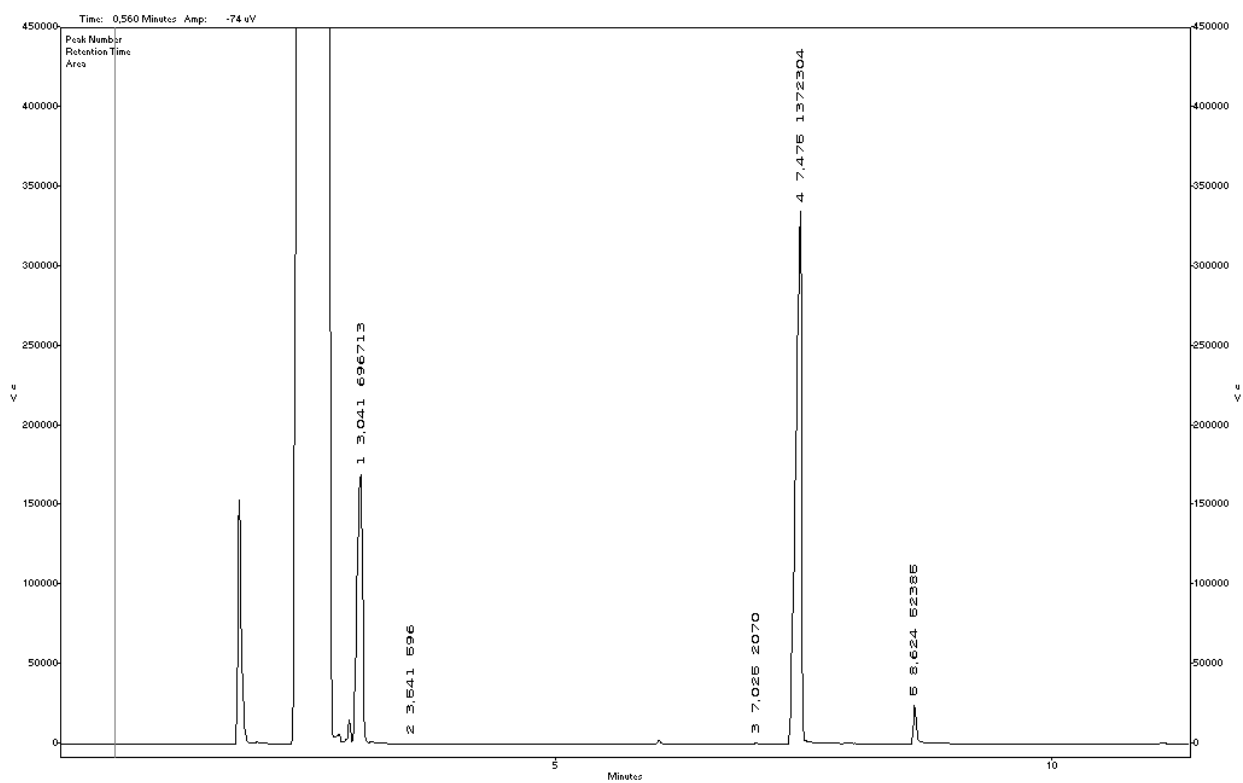
- Sólido IA@Al-BVC

Pico N°	Compuesto	Tiempo de retención (min)	Área
1	ciclohexeno	3,066	888896
4	n-decano	7,466	1328135
5	1,2-epoxiciclohexano	8,633	112662



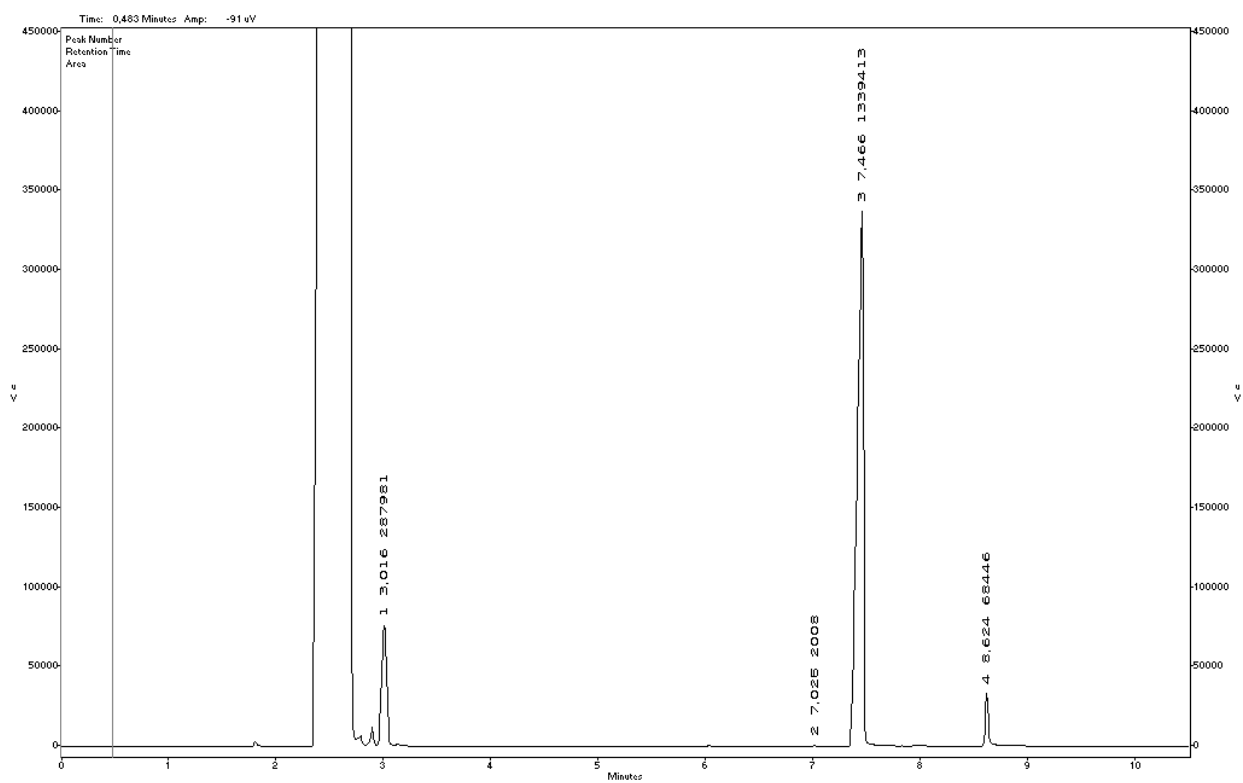
- Sólido IB@Al-BVC

Pico N°	Compuesto	Tiempo de retención (min)	Área
1	ciclohexeno	3,041	696713
4	n-decano	7,475	1372304
5	1,2-epoxiciclohexano	8,624	52385



- Sólido IC@Al-BVC

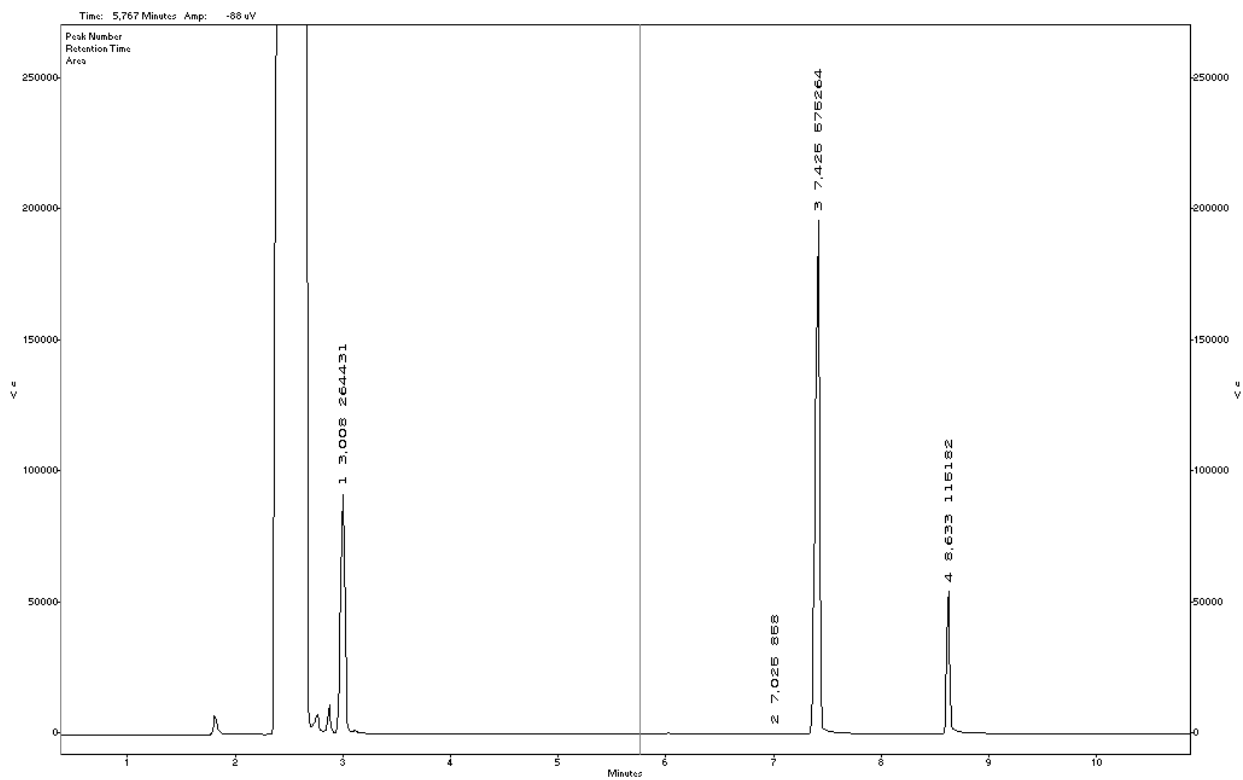
Pico N°	Compuesto	Tiempo de retención (min)	Área
1	ciclohexeno	3,016	287981
3	n-decano	7,466	1339413
4	1,2-epoxiciclohexano	8,624	68446





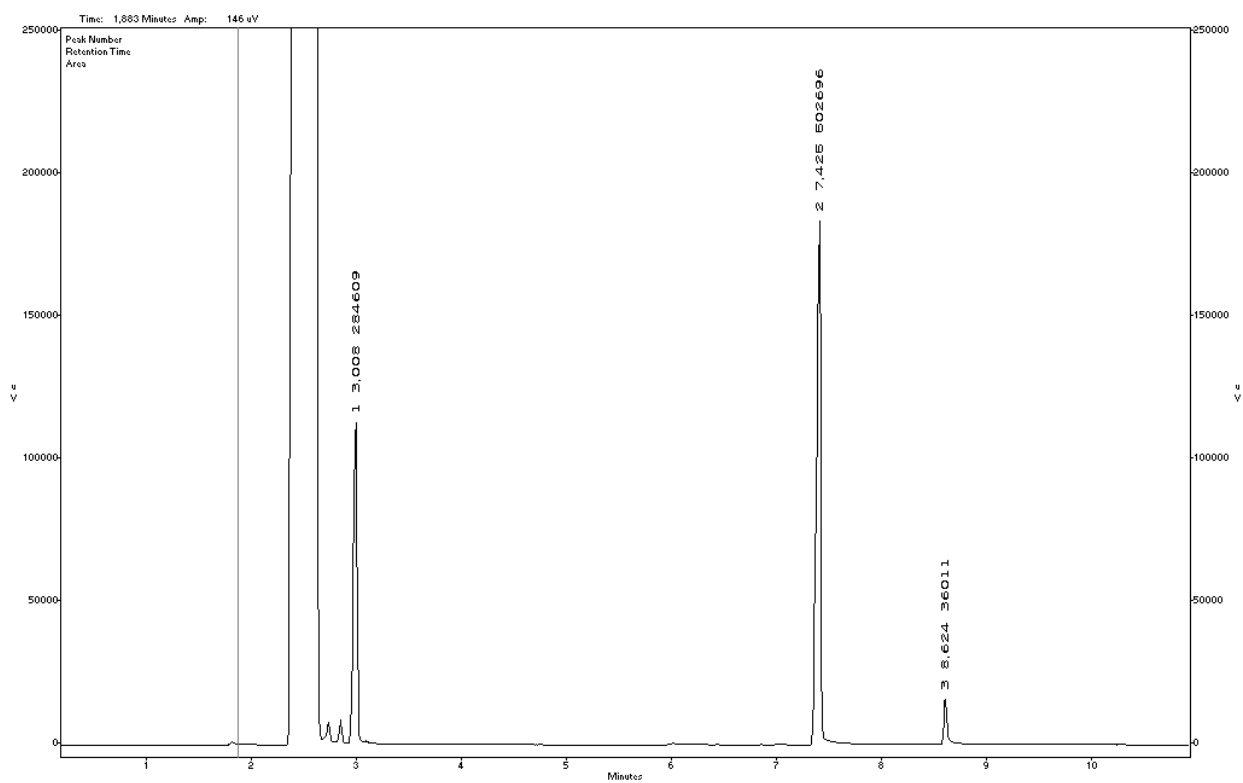
- Sólido IIA@AI-BVC

Pico N°	Compuesto	Tiempo de retención (min)	Área
1	ciclohexeno	3,008	264431
3	n-decano	7,425	575264
4	1,2-epoxiciclohexano	8,633	115182



- Sólido IIB@AI-BVC

Pico N°	Compuesto	Tiempo de retención (min)	Área
1	ciclohexeno	3,008	284609
4	n-decano	7,425	502696
5	1,2-epoxiciclohexano	8,624	36011



- Sólido IIC@Al-BVC

Pico N°	Compuesto	Tiempo de retención (min)	Área
1	ciclohexeno	3,041	198424
4	n-decano	7,466	1218044
5	1,2-epoxiciclohexano	8,624	69789

